LBB
Physics Lab.

Physikalische Zeitschrift

begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von **Johannes Stark**

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye,** Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von zwei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis 15.— schweiz. Frcs. vierteljährlich. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.20, Beilagen mit Goldmark M. 25.— für je Tausend berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den

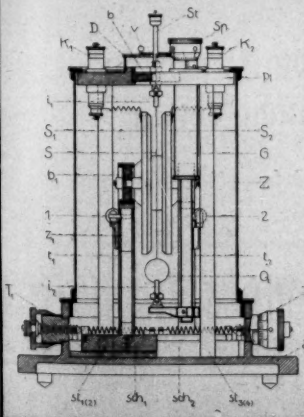
Verlag von **S. Hirzel** in Leipzig, KönigstraBe 2.

No. 2. Leipzig, 15. Januar 1924. 25. Jahrgang.

No. 654. Printed in Germany.

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

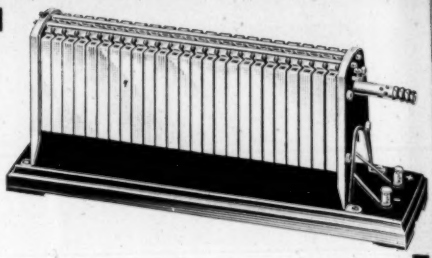
nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Abonnentenzahl etwa 1500.

UNSERE ABTEILUNG
PHYSIK
liefert:
THERMOSÄULEN
FÜR GAS- ODER SPIRITUSHEIZUNG



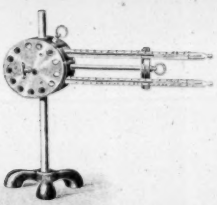
Beachten Sie unsere Ausstellung zur Leipziger Frühjahrsmesse im Hause der Elektrotechnik, Ausstellungsgelände, Erdgeschoß, Stand 192.

SIGNALAPPARATEFABRIK
JULIUS KRÄCKER
AKTIENGESELLSCHAFT

Eingetragene JK Schutzmarke

BERLIN W. 57. BULOWSTR. 47.

Original Lambrecht's Normal Aspirations-Psychrometer



Höchste Präzision in allen Teilen

Man verlange Prospekt 905

Wilh. Lambrecht, Aktiengesellschaft
Fabrik wissenschaftlicher Instrumente · Gegründet 1859
Göttingen

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 2. 15. Januar 1924. 25. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 4 am 5. Februar 1924.

INHALT:

Originalmitteilungen:

L. Heis, Zur Theorie des Elektronenstromes bei der Stoßionisation. S. 25.

E. Schrödinger, Gasentartung und freie Weglänge. S. 41.

A. Huber, Die chemische Natur des Cassiusschen Purpurs. S. 45.

W. Urbański, Über die Existenz quasi-ergodischer Systeme. S. 47.

Besprechungen:

G. v. Hevesy u. F. Paneth, Lehrbuch der Radioaktivität. S. 47.

E. Buchwald, Das Korrespondenzprinzip. S. 48.

Fr. A. Willers, Numerische Integration. S. 48.

Tagesereignisse. S. 48.

Personalien. S. 48.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie des Elektronenstromes bei der Stoßionisation.

Von Leonhard Heis.

Einleitung.

Bekanntlich wird die Leitfähigkeit bei der selbständigen Entladung in Gasen durch die Stoßionisation erzeugt[1]. Vor allem sind es die Elektronen, welche bei gleicher Ladung infolge ihrer viel größeren freien Weglänge gegenüber den Ionen von einem Zusammenstoß mit einem Gasmolekül bis zum nächsten Zusammenstoß relativ mehr kinetische Energie erhalten, wodurch sie für die Ionisation viel wirksamer sind. Für die Entladungen in dichten Gasen, bei welchen die Potentialdifferenz der Elektroden ein großes Vielfaches der Ionisierungsspannung beträgt, sind die durch den Elektronenstoß hervorgerufenen Ströme experimentell und theoretisch von Townsend[2] untersucht worden[3]. Die von Townsend angegebene Form für den Elektronenstrom stimmt gut mit den Beobachtungen überein. Lediglich bei den Edelgasen ist eine kleine aber wesentliche Abweichung davon zu bemerken[4]. Ist jedoch der Elektrodenabstand vergleichbar mit der freien Weglänge eines Elektrons und ist die vom Elektron durchlaufene Potentialdifferenz einige Vielfache der Ionisierungsspannung, so wird die in unstetiger Weise erfolgende Vermehrung eines Elektrons durch Stoß deutlich erkennbar, wie wir aus den Versuchen von Franck[1] wissen. In diesem Gebiet gilt die Townsendsche Stromformel nicht mehr.

In der Tat, während diese Formel, wie Townsend[2] selbst gezeigt hat, sich sehr gut gebrauchen läßt bei der Theorie der Funkenpotentiale, kommt man in Verlegenheit, wenn man z. B. die Vorgänge in Entladungsröhren quantitativ genau verfolgen will[3], die mit wenigen 100 Volt betrieben werden, und bei welchen der Kathodenfall unter Umständen nur wenige Vielfache der Ionisierungsspannung betragen kann. In den folgenden Betrachtungen soll daher die Townsendsche Theorie für den in einem gegebenen elektrischen Felde durch Stoß bewirkten Elektronenstrom erweitert werden, daß sie mit ungefähr demselben Grad der Genauigkeit auch im Gebiete der Franckschen Untersuchungen die Ströme zu berechnen gestattet und daß sie auch die oben erwähnten Abweichungen bei den Edelgasen[4] zu beschreiben vermag.

Grundlagen der Theorie.

Townsend nahm bei seiner Theorie[5] an, daß alle Stöße unelastisch erfolgen, d. h. daß bei jedem Zusammenstoß das Elektron seine kinetische Energie verliert, und daß bei der

1) Eine zusammenfassende Darstellung findet man in: A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Kap. 6, § 3, Vieweg, Braunschweig, 1922; ferner Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, Bd. 4, Vieweg, Braunschweig, 1914 und Marx, Handbuch der Radiologie, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1920.

2) J. S. Townsend, The Theorie of Ionisation of Gases by Collision, London, Constable Co. 1910.

3) Die von Bergen Davies, Phys. Rev. Am. Soc. 1907, p. 93 gegebene Theorie dürfte sich kaum mehr halten lassen. Desgl. die auf E. Davis fußenden hier einschlägigen Arbeiten von K. T. Compton, Phys. Rev. Am. Soc. 7. 489, 501, 509, 1916 und 11. 234, 1918.

4) E. W. B. Gill and F. B. Pidduck, Phil. Mag., August 1908; T. L. R. Ayres, Phil. Mag., Februar 1923.

1) Franck und Hertz, diese Zeitschr. 17, 409, 430, 1916 und 20, 132, 1919; Franck, diese Zeitschr. 22, 388, 1921.

2) l. c.

3) Das ist schon manchmal geäußert worden. Zuletzt nach Abschluß dieser Arbeit von Partsch, Zeitschr. f. Phys. 14, 191, 1923.

4) Franck und Knipping, diese Zeitschr. 20, 481, 1919.

5) l. c.

Bewegung der Elektronen im gegebenen elektrischen Feld immer dieselbe mittlere Ionisierungsenergie aufgewendet wird, um ein neues Elektron für den Strom zu gewinnen. Die aus dieser mittleren Ionisierungsenergie für ein Elektron in Volt umgerechnete mittlere Ionisierungsspannung ist ebenso wie die mittlere freie Weglänge für jedes Gas eine andere charakteristische Größe. Sie steht in Zusammenhang mit den von Franck[1]) und anderen gemessenen Ionisierungsspannungen und stimmt der Größenordnung nach damit überein. Man weiß heute aus den Versuchen von Franck, daß z. B. beim Wasserstoff das stoßende Elektron auch zwei Elektronen auf einmal durch einen Stoß frei machen kann, wenn seine kinetische Energie groß genug ist.

Man hat also schon beim Wasserstoff mit zwei Ionisierungsspannungen zu rechnen, so daß die von Townsend in Rechnung gesetzte mittlere Ionisierungsspannung einen auf unbekannte Weise gebildeten Mittelwert darstellt, von dem man erwarten muß, daß er größer ist als die kleinste für das Wasserstoffgas mögliche Ionisierungsspannung. Auch wir wollen, um für die Theorie das Wesentliche herauszuheben, mit einer mittleren Ionisierungsspannung rechnen. Auch die andere in der Townsendschen Theorie in Rechnung gesetzte Konstante, die mittlere freie Weglänge, stellt einen Mittelwert dar. Allein vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie aus wäre vieles zu sagen über diese durch die Formulierung der Townsendschen Theorie besonders definierte mittlere freie Weglänge. Wichtiger ist die Tatsache, daß der Zusammenstoß eines Elekrtrons mit einem Molekül physikalisch etwas anderes ist, als der gegenseitige Zusammenstoß zweier Moleküle, wie schon aus den Versuchen von Lenard[2]) hervorgeht. Die bei diesen Versuchen gefundene Abhängigkeit des wirksamen Querschnittes von der Geschwindigkeit des stoßenden Elektrons müßte eigentlich in unserer Theorie berücksichtigt werden. Doch wollen wir im Hinblick auf die gute Übereinstimmung der Townsendschen Theorie mit der Erfahrung fürs erste davon absehen und mit einer im obigen Sinne gemittelten freien Weglänge rechnen.

Aus den Versuchen von Franck wissen wir, daß ein Elektron erst dann aus dem Molekülverband ein zweites Elektron auszulösen imstande ist, wenn seine kinetische Energie größer als die der kleinsten Ionisierungsspannung entsprechende Energie ist. Wir wollen die Annahmen machen, daß das Elektron wirksam stößt, d. h. jedesmal nur ein Elektron frei macht, wenn vor dem Stoß seine kinetische Energie größer ist als die der einen mittleren Ionisierungsspannung entsprechende. Nach dem Stoß soll das stoßende Elektron sich mit der, um die aus der mittleren Ionisierungsspannung berechneten Ionisierungsarbeit, verminderten kinetischen Energie weiterbewegen. Das abgelöste Elektron soll bei Beginn der Bewegung im gegebenen elektrischen Feld keine kinetische Energie, sondern nur die potentielle des Ortes haben, wo der Zusammenstoß stattgefunden hat. Diese Annahme, die nur der Energiebilanz Rechnung trägt und nur im Hinblick auf die einfache mathematische Behandlung gemacht ist, ist willkürlich. Bei einer strengeren Fassung der Theorie müßte dieser Umstand beachtet werden, auch, daß bei größerer Stromdichte Molekeln in Betracht kommen könnten mit Elektronen im angeregten Zustand, so daß mit geringerer Energie schon wirksame Stöße erfolgen könnten als der Ionisierungsspannung entspricht. Doch sind die physikalischen Tatsachen darüber noch nicht genügend aufgeklärt, sodaß eine notwendige statistische Betrachtung über die Energieverteilung auf die Elektronen nach dem Stoß noch nicht gemacht werden kann. Für den Fall, daß die Molekel das losgelöste Elektron festzuhalten sucht, machen wir dieselbe Annahme, nur ist dann die mittlere Ionisierungsspannung um einen gewissen Betrag zu vermehren, den wir im Einklang mit bekannten Untersuchungen Elektronenaffinität nennen wollen.

Hat das stoßende Elektron eine kleinere kinetische Energie, als der mittleren Ionisierungsspannung entspricht, so vermag es zwar nicht mehr wirksam zu stoßen, doch kann es seine kinetische Energie an die gestoßene Molekel abgeben, d. h. im Sinne des hierfür üblichen Sprachgebrauches unelastisch stoßen.

Es kann aber auch elastisch stoßen, d. h. ohne etwas von seiner Energie zu verlieren nach dem Stoße sich weiter bewegen, wie namentlich beim Helium beobachtet wurde. Um für alle Fälle eine einfache rechnerische Formulierung zu gewinnen, machen wir die Annahme, daß in diesem Bereiche der kinetischen Energie[1]) für alle hierfür in Betracht kommenden Geschwindigkeiten ein gewisser für das betreffende Gas charakteristischer konstanter Bruchteil, der Energieabsorptionskoeffizient a der stoßenden Elektronen einer Geschwindigkeit, unelastisch stößt, d. h. seine ganze kinetische Energie ab-

1) K. T. Compton, l. c.
2) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelberg, C. Winter'sche Univ.-Buchhandlung 1918.

1) Für das Edelgas betrachtet schon K. T. Compton (l. c.) diesen Bereich besonders.

gibt, der Bruchteil $1 - a$ aber sich elastisch verhält, d. h. so, daß seine Energie erhalten bleibt. Wie wir später sehen werden, genügt diese Annahme, um das charakteristische Verhalten der Edelgase und einatomigen Gase, wie es aus den Versuchen von Townsend, Gill u. Pidduck und Ayres[1]) hervorgeht, zu beschreiben. Man wird dabei in Anlehnung an die neueren Anschauungen, wie wir sie hauptsächlich aus den Versuchen von Franck gewinnen, die Vorstellung zugrunde legen, daß der Stoß nur dann unelastisch wird, wenn die kinetische Energie nahezu (Linienbreite!) die quantenmäßige Frequenzbedingung nach Bohr für eine der dem Molekül eigentümlichen Eigenfrequenzen erfüllt, d. h. einer Anregungsspannung entspricht, im übrigen aber elastisch verläuft, so daß a im Zusammenhang mit dem Spektrum des Gases in Abhängigkeit von der kinetischen Energie zu denken wäre und das hier verwendete a erst seine Berechtigung erhält, als ein bei der Abzählung über dieses Energiegebiet herausgesetzter Mittelwert.

Durch alle diese Annahmen ergibt sich wie von selbst die Einführung einer Energieverteilungsfunktion[2]), die gestattet abzulesen, wieviele Elektronen von einer bestimmten kinetischen Energie an einem bestimmten Orte in der Zeiteinheit durch die senkrecht zur Feldrichtung gelegte Flächeneinheit gehen. Dies ist nicht nur für die Rechnung von Vorteil, sondern von weit größerer Bedeutung für die physikalische Anwendung. Z. B. in Entladungsröhren interessiert uns zwar die Stromcharakteristik, noch mehr aber wünschen wir Aufschluß zu erhalten über die optischen Erscheinungen, die infolge der Frequenzbedingung eng mit dieser Energieverteilungsfunktion verknüpft sind.

Hinsichtlich des Feldes wäre es wünschenswert, wenn wir die Rechnung für eine beliebig vorgeschriebene Raumladungsverteilung ausführen könnten, doch sieht man später, daß man im eindimensionalen Fall für viele Fälle schon die Resultate für das konstante Feld dafür verwenden kann. Wir führen deshalb die Rechnung für den stationären Fall für das konstante homogene Feld durch, wodurch wir in Übereinstimmung mit Townsend bleiben und dessen Resultate mit den unsrigen vergleichen können. Die Stromröhren haben dann konstanten Querschnitt und im Zeitmittel bewegen sich aus Symmetriegründen durch jede Flächeneinheit einer, an einer bestimmten Stelle zum Felde senkrecht gelegt gedachten Ebene in der Zeiteinheit gleichviele Elektronen, obwohl diese beständig von einer Stromröhre in die andere hinüber wandern werden, so daß wir mit einer Koordinate x des Ortes für die Beschreibung der Vorgänge auskommen. Aber auch für die Abzählung in der Energieverteilungsfunktion kommt dieser Diffusionsvorgang nicht wesentlich in Betracht, da die Bewegung senkrecht zum Feld an der Energie im Mittel nicht viel ändern wird. Die Temperaturbewegung der Molekel, die wir für die Rechnung unbeweglich annehmen, könnte eine Fehlerquelle darstellen, doch zeigt die Abschätzung, daß für gewöhnliche Temperatur die dem Elektron zukommende mittlere Wärmeenergie einen zu vernachlässigenden Bruchteil der Ionisierungsenergie darstellt. Von der strengen Anwendung der kinetischen Gastheorie würden wir eine Korrektur unserer mittleren freien Weglänge nur insoweit erwarten, als sie die Komponente des Weges in der Feldrichtung zwischen zwei Zusammenstößen mißt und je nach der Dichte des Gases eine mehr oder weniger bemerkbare Abrundung der in der Energieverteilungsfunktion vorkommenden Unstetigkeiten der Elektronenzahlen. Schließlich haben wir noch anzugeben, wie viele Elektronen aus irgendwelchen andern physikalischen Ursachen selbständig, also nicht durch den Stoß der von uns betrachteten Elektronen, entstehen. Ohne uns näher mit der Herkunft dieser Elektronen zu befassen, nehmen wir für diese Quellen des Elektronenstromes den stationären eindimensionalen Fall an, d. h. die in der Zeit- und Raumeinheit erzeugte Menge ist hinsichtlich des Ortes nur von x abhängig hinsichtlich der Ergiebigkeit beliebig vorgegeben. Wir wollen die Einschränkung machen, daß diese Quellen nur für mäßig große positive Werte von x vorhanden sein sollen. Hinsichtlich der kinetischen Energie nehmen wir willkürlich an, daß die aus diesen Quellen entstammenden Elektronen bei ihrem Erscheinen keine haben sollen, wie wir das auch bei den durch Elektronenstoß neu erzeugten Elektronen angenommen haben. Wie wir im weitern Verlauf unserer Untersuchungen erkennen werden, ist diese Annahme nicht von prinzipieller Bedeutung für die Begründung der Theorie. Eine erweiterte Annahme, z. B. die einer Energieverteilungsfunktion der Quellen würde die notwendigerweise weitläufigere mathematische Behandlung unseres Problems nur unübersichtlicher gestalten. Eine solche Annahme erfolgt besser später, wenn es sich um die Durchrechnung eines bestimmten Entladungsvorgangs handelt.

Wir haben die Annahmen aufgestellt, die wir unseren Rechnungen zugrunde legen wollen. Wir können jetzt die mathematische Formulierung unseres Problems vornehmen. Nachdem

1) l. c.

2) Eine Geschwindigkeitsverteilungsfunktion hat schon K. T. Compton seiner Theorie zugrunde gelegt.

der Weg zur Lösung im allgemeinen Fall gezeigt ist, werden wir zuerst die Lösungen für große Entfernungen x von den Quellen herleiten. Wir befinden uns da im Gebiete der Townsendschen Untersuchungen und wir werden unsere Lösungen vergleichen mit einigen experimentellen Resultaten, die dafür vorliegen. Es wird sich zeigen, daß wir mit unserer Theorie die Erfahrung in diesem Gebiet gut wiedergeben können. Wir ziehen daraus den Schluß, daß unsere Theorie auch für mittlere Entfernungen von den Quellen und im Quellgebiet selbst die Erfahrung mit dem von uns gewünschten Genauigkeitsgrade wiedergegeben wird, da wir Entfernungen, die nur wenige Ionisierungsspannungen umfassen, die von Franck und Anderen ermittelten Erfahrungstatsachen zugrunde gelegt haben. Schließlich behandeln wir allgemein als Beispiel den häufigsten Fall, den Elektronenstrom in Gasen mit nur unelastischen Stößen ($a = 1$). Für die Elementarlösung, aus welcher er durch Superposition hervorgeht, geben wir eine Formel, die im ganzen Bereich gilt und aus der man ersieht, wie sie für eine beliebige und willkürlich vorgegebene Quellenverteilung in größerer Entfernung von den Quellen stets in die Townsendsche Stromformel übergeht.

Mathematischer Teil.

1. Für die Rechnung denken wir uns alle freien Elektronen in Bewegung begriffen in der positiven x-Richtung, die mit der Richtung des homogenen elektrischen Feldes von der konstanten Stärke $-X$ parallel läuft. Ein Elektron mit der Ladung $-\varepsilon$ hat am Orte x die potentielle Energie V:

$$V = -\varepsilon X x + V_0. \tag{1}$$

Seine gesamte Energie E setzen wir in Rechnung, indem wir gleichzeitig damit eine Variable t definieren, so daß:

$$E = -\varepsilon X t + V_0 \tag{2}$$

und wenn wir die kinetische Energie T in derselben Weise durch eine Variable ξ kennzeichnen, so daß:

$$\xi = x - t, \tag{3}$$

finden wir:

$$T = \varepsilon X \xi. \tag{4}$$

Wir führen nun die Energieverteilungsfunktion f ein, die nach dem Vorhergesagten vom Orte x und der kinetischen Energie abhängen soll. Da aber die Energie eines Elektrons, solange es nicht stößt, erhalten bleibt, ist es zweckmäßiger als zweite Variable t einzusetzen; denn gemäß den Gleichungen (3) und (4) kann aus x und t immer die kinetische Energie T berechnet werden. Wir setzen daher an:

$$f = f(x, t). \tag{5}$$

Wir bestimmen dann die Funktion f so, daß die Anzahl δn der Elektronen am Orte x, welche eine bestimmte senkrecht zum Felde gelegte Flächeneinheit in der Zeiteinheit durchlaufen und deren Energie zwischen:

$$-\varepsilon X t + V_0 \text{ und } -\varepsilon X (t + dt) + V_0$$

liegt, gegeben ist durch:

$$\delta n = f(x, t)\, \varepsilon X\, dt. \tag{6}$$

Um die Zahl der Stöße zu berechnen, welche dieser Elektronenschwarm, von der Art t wie wir ihn bezeichnen wollen beim Fortschreiten macht, definieren wir für unser Problem die mittlere freie Weglänge l, deren reziproken Wert wir mit λ bezeichnen:

$$\lambda = \frac{1}{2}, \tag{7}$$

in bekannter Weise so, daß von diesen δn Elektronen in dem an x anschließende Raume dx:

$$d\delta n = f(x, t)\, \varepsilon X\, dt\, \lambda\, dx \tag{8}$$

Zusammenstöße stattfinden.

Bezeichnen wir mit I die mittlere Ionisierungsspannung, so sind diese Stöße wirksam, wenn die kinetische Energie T größer ist als die notwendige Ionisierungsarbeit, wenn also:

$$T > \varepsilon I.$$

Schreiben wir zur Abkürzung:

$$\tau = \frac{I}{X}, \tag{9}$$

so wirken die Stöße ionisierend, wenn gemäß den Gleichungen (3) und (4) und den von uns gemachten Annahmen über die Quellen (da die Quellen bei $x = 0$ beginnen, entspringt dort auch das Elektron mit der größten Energie, die durch $t = 0$ gekennzeichnet ist):

$$0 < t < x - \tau. \tag{10}$$

Trifft dies zu, so ist demnach der Betrag δn um $d\delta n$ vermindert worden, da die stoßenden Elektronen nach dem Stoß nicht mehr der hervorgehobenen Art t angehören, sondern der Art mit der Energie $t + \tau$, zu der sie jetzt hinzugezählt werden müssen. Aus diesem Grunde wird gleichzeitig die Anzahl δn der Elektronen der Art t vermehrt um die Anzahl der wirksamen Stöße der Elektronen der Art $t - \tau$, also um:

$$f(x, t - \tau)\, \varepsilon X\, dt\, \lambda\, dx. \tag{11}$$

Würden Quellen vorhanden sein mit Elektronen, die schon bei der Entstehung die Energie t haben, so müßten sie hier hinzugezählt werden.

Nach unserer Voraussetzung ist dies nicht der Fall. Im Gebiet der wirksamen Stöße gilt also:

$$d\delta n = (f(x, t-\tau) - f(x,t))\, \varepsilon X\, dt\, \lambda dx. \quad (12)$$

Entprechend dem Fortschreiten um dx hat sich die Energieverteilungsfunktion geändert in $f(x+dx, t)$ und es gehen demnach durch den Querschnitt bei $x+dx$ um:

$$d\delta n = \frac{\partial f(x,t)}{\partial x}\, \varepsilon X\, dt\, dx \quad (13)$$

mehr Elektronen als bei x. Es folgt daraus durch Vergleich der beiden Gleichungen (13) und (14) folgende lineare partielle Differential-Differenzengleichung:

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial \lambda x} = f(x, t-\tau) - f(x,t). \quad (14)$$

Ist die immer positive kinetische Energie kleiner als die Ionisierungsarbeit:

$$T < \varepsilon I,$$

ist also:

$$x - \tau < t < x, \quad (15)$$

so ist die Energieabgabe der Elektronen beim Stoß eine andere gemäß unsern Annahmen. Bezeichnen wir, um dies hervorzuheben, die Energieverteilungsfunktion in diesem Gebiet, das wir kurz das unwirksame Gebiet nennen wollen, mit f', so finden wir entsprechend den dort gemachten Annahmen für diese Funktion, daß nur der Bruchteil a der Elektronen der Art t unelastisch stößt, also seine Energie ändert und deshalb der Art $t = x$ zuzurechnen ist, die Differential-Differenzengleichung:

$$\frac{\partial f'(x,t)}{\partial \lambda x} = f(x, t-\tau) - a f'(x,t). \quad (16)$$

Mit dem Fortschreiten um dx wird das Energiegebiet der Energieverteilungsfunktion um den kleinen Betrag $\varepsilon X dx$ erweitert; denn es kommen dann gemäß Ungleichung (15) auch die Arten zwischen x und $x+dx$ vor. Die Summe aller dieser Arten ($f'(x,x)\, \varepsilon X dx$ setzt sich zusammen aus all den durch die wirksamen Stöße beim Fortschreiten um dx freigemachten Elektronen, ferner aus der Zahl derer, die im unwirksamen Gebiet unelastisch gestoßen haben, dazu kommt noch die aus den vorgegebenen Quellen entstammende Menge $q(x)\, dx$, wenn $q(x)$ angibt, wieviele Elektronen von der kinetischen Energie o in der Zeit- und Raumeinheit bei x erzeugt werden. Wir gewinnen daraus folgende Kontinuitätsbedingung:

$$f'(x,x) = a \int_{x-\tau}^{x} d\lambda t\, f'(x,t) + \int_{0}^{x-t} d\lambda t\, f(x,t) + \frac{q(x)}{\varepsilon X}, \quad (17)$$

da durch $t = o$ die größte mögliche Energie eines Elektrons gegeben ist.

Unsere Aufgabe besteht darin, für eine vorgeschriebene Quellenverteilung die Energieverteilungsfunktionen f im Bereich $o < t < x - \tau$ und f' im Bereich $x - \tau < t < x$ aus den Differential Differenzengleichungen (14) und (16) so zu bestimmen, daß die Nebenbedingung (17) erfüllt ist. Ist dies geschehen, so können wir einerseits für einen gegebenen Ort x die Elektronenstromdichte $-\varepsilon n$ durch Integration der Gleichung (6) berechnen:

$$n = \varepsilon X \left| \int_{0}^{x-\tau} dt\, f(x,t) + \int_{x-\tau}^{x} dt\, f'(x,t) \right|, \quad (18)$$

andrerseits gemäß den Gleichungen (3) und (4) angeben, wie viele Elektronen von bestimmter kinetischer Energie darunter vorkommen.

2. Wir suchen zunächst eine allgemeine Lösung für die Differential-Differenzengleichungen (14), es gibt dafür mehrere Formeln. Für unser Problem kommen nur zwei in Frage. Formt man Gleichung (14) um in:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda x} e^{\lambda x} f(x,t) = e^{\lambda x} f(x, t-\tau), \quad (19)$$

was erlaubt ist, da sich f in bezug auf x als stetig und beliebig oft differenzierbar erweist, so sieht man ohne weiteres, daß unter den oben gemachten Annahmen die folgende endliche Potenzreihe die Gleichung (19) erfüllt:

$$e^{\lambda x} f_\nu(x,t) = \sum_{0}^{\nu} {}_\mu \frac{(\lambda x)^\mu}{\mu!}\, g(t - \mu\tau), \quad (20)$$

$$\nu\tau < t < (\nu+1)\tau. \quad (21)$$

Der Index ν an f_ν soll sagen, daß diese Funktion nur in dem angegebenen Intervall (21) physikalische Gültigkeit haben soll. Es ist:

$$\nu = \left[\frac{t}{\tau}\right]$$

in der zahlentheoretischen Schreibweise nach Gauß, d. h. kennt man das Argument t, so ist dadurch ν eindeutig gegeben. Die Funktion g ist in mathematischer Hinsicht willkürlich. Physikalisch für unser Problem ist sie immer eine im allgemeinen endliche Summe von analytischen Funktionen, deren physikalischer Gültigkeitsbereich in bezug auf t sich immer nur auf ein Intervall τ erstreckt. Dieses Intervall ist aber im allgemeinen für jeden Summanden an einer andern Stelle, so daß mit der Variation von t immer andere Summanden die Funktion g bestimmen. Man wird dies besser verstehen, wenn man am Schlusse unserer Betrachtungen das über die Elementarlösung Gesagte liest. Die

zweite für uns in Betracht kommende Lösung der Gleichung (14) lautet[1]):

$$e^{\lambda x} f_\nu(x,t) = \sum_0^\nu {}_\mu A_\mu(\xi, T) f(t-\mu\tau, t-\mu\tau)\, e^{\lambda(t-\mu\tau)}. \quad (22)$$

Dabei ist wie oben gemäß (3) $\xi = x - t$ und:

$$A_\mu(\xi,\tau) = \lambda\xi \frac{(\lambda\xi+\lambda\mu\tau)^{\mu-1}}{\mu!} \quad (23)$$

oder auch

$$A_\mu(\xi,\tau) = \frac{(\lambda\xi+\lambda\mu\tau)^\mu}{\mu!} - \lambda\tau\frac{(\lambda\xi+\lambda\mu\tau)^{\mu-1}}{(\mu-1)!}. \quad (24)$$

Diese Form der Lösung entspricht einer ursprünglich von Abel[2]) gegebenen Entwicklung. Wie man sieht, baut sich diese Lösung im wesentlichen auf aus den Werten der Energieverteilungsfunktion für gleiche Argumente. Gemäß Gleichung (17) enthält letztere Funktion als Summanden die Stärke q der Quelle an dem Orte des Argumentes. Es geht daraus hervor, daß die Funktion $f(x, x)$, die wir kurz die erzeugende Funktion nennen wollen, im allgemeinen im Gebiete der Quellen willkürlich ist.

Die Differential-Differenzengleichung (16) findet ihre allgemeine Lösung durch eine einfache Integration. Kennt man die Funktion f, so ist

$$f'(x,t) = f(x,t) + (1-a)\, e^{-a\lambda x}\int_{t+\tau}^{x} d\lambda\, x\, e^{a\lambda x} f(x,t). \quad (25)$$

Bei der Integration ist der dem Argument t entsprechende Index zu beobachten. Diese Lösung ist so beschaffen, daß an der Grenze $x - \tau$ des Gültigkeitsbereiches die Funktion f' stetig in f übergeht.

3. Asymptotischer Fall (ν groß). Da uns daran gelegen ist, die Theorie mit den experimentellen Tatsachen zu vergleichen und dafür, wie oben schon gesagt wurde, unsere Ergebnisse für große Werte von x ausschlaggebend sind, wollen wir zunächst die Funktionen f und f' in diesem Gebiet mit wünschenswerter Genauigkeit berechnen. Legen wir für die Funktion f die Lösung (20) zugrunde, so ergibt sich für die Lösung der Funktion f' gemäß Gleichung (25) die Gleichung:

$$f_\nu'(x,t) = f_\nu(x,t) + (1-a)\, e^{-a\lambda x}\sum_0^\nu {}_\mu g(t-\mu\tau)\int_{t+\tau}^{x} d\lambda\, x\, e^{-(1-a)\lambda x}\frac{(\lambda x)^\mu}{\mu!} \quad (26)$$

und daraus die Notwendigkeit, das Integral:

$$(1-a)\, e^{-a\lambda x}\int_{t+\tau}^{x} d\lambda\, v\, e^{-(1-a)\lambda v}\frac{(\lambda v)^\mu}{\mu!} \quad (27)$$

auszuwerten. Setzt man $v = x + \zeta$, so kann man dafür schreiben:

$$(1-a)\, e^{-a\lambda x}\int_{t-\xi}^{0} d\lambda\,\zeta\,\frac{e^{-(1-a)\lambda\zeta}}{\mu!}(\lambda(x+\zeta))^\mu, \quad (28)$$

wobei entsprechend der Ungleichung (15): $0 < \xi < \tau$ ist, also auch gilt: $0 < \zeta < \tau$. Deshalb ist es gestattet, im Gebiete der großen X zu rechnen mit:

$$e^{-\lambda x}\frac{(\lambda x)^\mu}{\mu!}\int_{t-\xi}^{0} d\lambda\, e^{-(1-a)\lambda\zeta}\left(1+\frac{\mu\zeta}{x}\right), \quad (29)$$

wobei wir die Rechnung nur gelten lassen wollen, solange die Potenzreihe von f so konvergiert, daß sie mit dem $k$ten Gliede abgebrochen werden kann und $k << \nu$ ist. Es wäre falsch, den Klammerausdruck unter dem Integral 1 zu setzen, da für kleine Feldstärken f schlechter konvergiert, so daß μ gegen ν nicht zu vernachlässigen ist. Mit dieser Betrachtung haben wir auch eine genaue Definition dafür gewonnen, was wir unter großen Werten von ν zu verstehen haben. Die Ausrechnung ergibt für den Ausdruck (29):

$$-\frac{(\lambda x)^\mu}{\mu!}e^{-\lambda x}\left(1-e^{-(1-a)\lambda(\tau-\xi)}\right) - \frac{(\lambda x)^{\mu-1}}{(\mu-1)!}e^{-\lambda x}\frac{1-(1+(1-a)\lambda(\tau-\xi))\,e^{-(1-a)\lambda(\tau-\xi)}}{1-a}. \quad (30)$$

Man berechnet daraus f' durch Einsetzen in Gleichung (26) und Berücksichtigung der Gleichung (19) zu:

$$f_\nu'(x,t) = f_\nu(x,t)\, e^{-(1-a)\lambda(\tau-\xi)} - f_{\nu-1}(x, t-\tau)\frac{1-(1+(1-a)\lambda(\tau-\xi))\,e^{-(1-a)\lambda(\tau-\xi)}}{1-a}. \quad (31)$$

Indem man $t = x$ setzt, gewinnt man daraus einen formalen Ausdruck für die erzeugende Funktion:

$$f_\nu'(x,x) = f_\nu(x,x)\, e^{-(1-a)\lambda\tau} - f_{\nu-1}(x, x-\tau)\frac{1-(1+(1-a)\lambda\tau)\,e^{-(1-a)\lambda\tau}}{1-a}. \quad (32)$$

1) Abel, Œuvres, bzw. Enzyklop. d. math. Wiss., Bd. 2, Funktionaloperationen. 2) l. c.

Diese muß aber gleichzeitig die Forderung der Gleichung (17) erfüllen. Von den Quellen sehen wir im Gebiete der großen x bekanntlich ab, so daß in Gleichung (17) $q = 0$ gesetzt werden kann. Kann die Potenzreihe praktisch schon mit dem $k$ten Gliede abgebrochen werden, so ist sie mathematisch einer unendlichen Potenzreihe gleichwertig, wobei der Index ν seine Bedeutung verliert. Die erzeugende Funktion im νten Intervall (von $x = 0$ ausgewählt), geht hervor durch wiederholtes Integrieren über Funktionen aus früheren Intervallen, so daß die Unstetigkeiten aus dem Quellgebiet mehr und mehr ausgeglichen werden.

Die anfangs für jedes Intervall analytisch verschiedene Funktion g wird sich aus diesem Grunde allmählich mit wachsendem x für jedes Intervall in eine und dieselbe Funktion, nur mit anderem Argument verwandeln. Diese Schlußweise ist nicht zwingend. Wir werden am Schlusse unserer Ausführungen an einem streng durchgeführten Beispiel sehen, daß sie berechtigt ist. Setzt man daher gemäß Gleichung (17) an:

$$\left.\begin{aligned} f_\nu'(x,x) &= \int_0^{x-\tau} d\lambda t\, f(x,t) + a\int_{x-\tau}^{x} d\lambda t\, f(x,t)\, e^{-(1-a)\lambda(\tau-\xi)} \\ &- a\int_{x-\tau}^{x} d\lambda t\, f(x,t-\tau)\,\frac{1-(1+(1-a)\lambda(\tau-\xi))\,e^{-(1-a)\lambda(\tau-\xi)}}{1-a} \end{aligned}\right| \quad (33)$$

und setzt man die beiden rechten Seiten der Gleichungen (32) und (33) einander gleich, so gewinnt man daraus eine Gleichung zur Bestimmung der unbekannten Funktion g:

$$\left.\begin{aligned} f_\nu(x,x)\,e^{-(1-a)\lambda\tau} - f_{\nu-1}(x,x-\tau)\,\frac{1-(1+(1-a)\lambda\tau)\,e^{-(1-a)(\lambda\tau-\xi)}}{1-a} \\ = \int_0^{x-\tau} d\lambda t\, f(x,t) + a\int_{x-\tau}^{x} d\lambda t\, f(x,t)\, e^{-(1-a)\lambda(\tau-\xi)} \\ - a\int_{x+\tau}^{x} d\lambda t\, f(x,t-\tau)\,\frac{1-(1+(1-a)\lambda(\tau-\xi))\,e^{-(1-a)\lambda(\tau-\xi)}}{1-a}. \end{aligned}\right| \quad (34)$$

Gemäß Formel (20) fassen wir dann in Erwägung des oben Gesagten Gleichung (34) als eine Identität auf. Wir setzen $\nu = \infty$ und integrieren von $t = -\infty$ statt von $t = 0$ an, was jetzt praktisch dasselbe ist.

$$\left.\begin{aligned} e^{-\lambda x}\sum_0^\infty{}_\mu \frac{(\lambda x)^\mu}{\mu!}\left\{e^{-(1-a)\lambda\tau}\,g(x-\mu\tau) - \frac{1-(1+(1-a)\lambda\tau)\,e^{-(1-a)\lambda\tau}}{1-a}\,g(x-\mu\tau-\tau)\right\} \\ = e^{-\lambda x}\sum_0^\infty{}_\mu \frac{(\lambda x)^\mu}{\mu!}\left\{\int_{-\infty}^{x-\tau} d\lambda t\, g(t-\mu\tau) + a\int_{x-\tau}^{x} d\lambda t\, g(t-\mu\tau)\, e^{-(1-a)\lambda(\tau-\xi)}\right. \\ \left. - a\int_{x-\tau}^{x} d\lambda t\, g(t-\mu\tau-\tau)\,\frac{1-(1+(1-a)\lambda(\tau-\xi))\,e^{-(1-a)\lambda(\tau-\xi)}}{1-a}\right| \end{aligned}\right| \quad (35)$$

Da wir ferner die Funktion $g(t-\mu\tau)$ analytisch als dieselbe ansehen wie $g(t-\mu\tau-\tau)$, nur mit einem um τ kleineren Argument, gewinnen wir durch Koeffizientenvergleichung, die jetzt gestattet ist, eine Bestimmungsgleichung für g:

$$e^{-(1-a)\lambda\tau}\,g(x-\mu\tau) - \frac{1-(1+(1-a)\lambda\tau)\,e^{-(1-a)\lambda\tau}}{1-a}\,g(x-\mu\tau-\tau) = \int_{-\infty}^{x-\tau} a\lambda t\, g(t-\mu\tau)$$

$$+ a\int_{x-\tau}^{x} d\lambda t\, g(t-\mu\tau)\, e^{-(1-a)\lambda(\tau-\xi)} - a\int_{x-\tau}^{x} d\lambda t\, g(t-\mu\tau-\tau)\,\frac{1-(1+(1-a)\lambda(\tau-\xi))\,e^{-(1-a)\lambda(\tau-\xi)}}{1-a}. \quad (36)$$

Führen wir als Variable $z = x - \mu\tau$ ein und differenzieren wir nach λz, so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned}\frac{dg(z)}{d\lambda z}e^{-(1-a)\lambda\tau} - \frac{1-(1+(1-a)\lambda\tau)e^{-(1-a)\lambda\tau}}{1-a}\frac{dg(z-\tau)}{d\lambda z} &= ae^{-(1-a)\lambda\tau}g(z) + \\ + g(z-\tau)\left(1-a-a\frac{1-(1+(1-a)\lambda\tau)e^{-(1-a)\lambda\tau}}{1-a}\right).&\end{aligned}\right\} \quad (37)$$

wobei die mit $a(1-a)$ multiplizierten Integrale in erster Näherung weggelassen wurden, da, wie sich später durch den Vergleich mit der Erfahrung herausstellt, entweder $a \ll 1$ oder $1-a \ll 1$ ist.

Diese totale lineare Differential-Differenzengleichung hat zum Integral:

$$g = Ce^{\eta\lambda z}. \quad (38)$$

Wir gewinnen damit eine erste Näherung für g. Durch Einsetzen von g aus Gleichung (38) in Gleichung (37) gewinnen wir eine Bestimmungsgleichung für die von z unabhängige Größe Φ. Diese erste Näherung versagt jedoch für kleine Werte von X.

Wir erhalten aber sofort ein brauchbares Resultat, wenn wir einfach annehmen, daß g tatsächlich durch dieselbe Funktion, nur mit anderem Parameter $\Phi = \psi$ dargestellt wird.

Für den asymptotischen Fall erscheint diese Lösung trivial und man könnte auf das hier entwickelte Näherungsverfahren verzichten, wenn es nicht gleichzeitig einen Weg zeigen würde, wie man im allgemeinen Fall (ν beliebig) zur Lösung kommen könnte.

Wir finden die asymptotische Lösung gemäß Gl. (20) zu:

$$e^{\lambda x}f_\nu(x,t) = Ce^{\psi\lambda t}\sum_0^\nu{}_\mu\frac{(\lambda x)^\mu}{\mu!}e^{-\psi\lambda\tau\mu}. \quad (39)$$

wofür wir für unseren Fall auch schreiben können:

$$e^{\lambda x}f(x,t) = Ce^{\eta\lambda x - \psi\lambda(x-t)}, \quad (40)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt wurde:

$$\eta = e^{-\psi\lambda t} + \psi - 1. \quad (41)$$

Wir können jetzt $f'(x,t)$ berechnen, indem wir $f'(x,t)$ aus Gleichung (40) in Gleichung (25) einsetzen. Nach Umformung mit Hilfe der Gleichung (41) lautet das Resultat der Rechnung:

$$\left.\begin{aligned}f'(x,t) = \frac{C}{\eta+a-\psi}\Big[&e^{(\eta-\psi)\lambda x+\psi\lambda(t-\tau)} - \\ &-(1-a)\,e^{a\lambda x+(\eta+a)\lambda(t+\tau)-\psi\lambda\tau}\Big|.\end{aligned}\right\} \quad (42)$$

Aus den beiden Gleichungen (40) und (42) berechnen wir in Anwendung der Gleichung (18) die Stromdichte, indem wir hier sinngemäß die Integrationsgrenze bis $t = -\infty$ ausdehnen und finden so Proportionalität mit $Ce^{\eta\lambda x}$. Wir erhalten also für die Elektronenzahl in der Sekunde bei x den Wert:

$$n = n_0 e^{\eta\lambda x}. \quad (43)$$

In der Theorie von Townsend ist:

$$n = n_0 e^{\alpha x}. \quad (44)$$

Es entspricht also dem Townsendschen unser Exponentialfaktor $\eta\lambda$:

$$\alpha = \lambda\eta. \quad (45)$$

Die für unser Problem wichtige Funktion ψ ermitteln wir mit Hilfe der Gleichungen (40) und (42). Wir berechnen gemäß Gleichung (17):

$$\left.\begin{aligned}f'(x,x) = \frac{Ce^{\eta\lambda x-\psi\lambda\tau}}{\psi}\Big\{1+\frac{a(1-e)-\psi\lambda\tau}{\eta+a-\psi} - \\ -\frac{a(1-a)\,\psi\,(e^{(\eta+a)\lambda\tau}-1)}{(\eta+a-\psi)(\eta+a)}\Big|.\end{aligned}\right\} \quad (46)$$

Aus Gleichung (42) erhalten wir dafür den Wert:

$$f'(x,x) = \frac{Ce^{\eta\lambda x-\psi\lambda\tau}}{\eta+a-\psi}\Big\{1-(1-a)\,e^{(\eta+a)\lambda\tau}\Big|, \quad (47)$$

welchen wir dem aus Gleichung (43) dafür erhaltenen Wert gleichsetzen. Mit Benutzung der Gleichung (41) ergibt dann die weitere Rechnung für ψ folgendes Resultat:

$$\psi = \frac{(\eta(1-a)+a)(\eta+a)}{\eta(2-a)+a-(1-a)\eta e^{(\eta+a)\lambda\tau}}. \quad (48)$$

Zusammen mit Gleichung (41) ist damit in impliziter Form η und ψ gegeben. Um uns der Townsendschen Darstellung zu nähern, setzen wir:

$$\chi = \frac{1}{\lambda\tau}. \quad (49)$$

Gemäß Gleichung (9) ist die dimensionslose Größe

$$\chi = \frac{lX}{I}. \quad (50)$$

lX ist das mittlere freie Potential. Es ist also η bzw. ψ für dasselbe Gas außer von χ noch von a abhängig. Diese Abhängigkeit ist aus Tabelle I ersichtlich, die durch rechnerische Auswertung der Gleichungen (41) und (46) für bestimmte Werte von a erhalten wurde. Die $\eta(\chi,a)$- und $\psi(\chi,a)$-Kurven sind in Fig. 1 bzw. in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Man sieht, daß ψ die Form:

$$\psi = 1 + \varepsilon \quad (51)$$

hat. ε ist immer positiv und klein gegen 1. Für den Fall $a = 0$ erreicht ψ die größten Werte.

Tabelle I.

χ	η_0'	η_0	$\eta_{0,2}$	$\eta_{0,4}$	$\eta_{0,6}$	$\eta_{0,8}$	η_1
0,0	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,2	0,122	0,125	0,085	0,050	0,028	0,017	0,007
0,4	0,230	0,235	0,200	0,165	0,133	0,103	0,080
0,6	0,320	0,327	0,297	0,268	0,240	0,214	0,188
0,8	0,398	0,405	0,380	0,354	0,330	0,308	0,286
1,0	0,460	0,465	0,445	0,425	0,406	0,387	0,368
1,25	0,531	0,535	0,515	0,497	0,480	0,463	0,447
1,50	0,577	0,580	0,565	0,551	0,538	0,525	0,512
1,75	0,621	0,623	0,611	0,599	0,587	0,575	0,564
2,00	0,655	0,657	0,647	0,637	0,627	0,617	0,607
2,25	0,683	0,685	0,676	0,667	0,658	0,649	0,640
2,50	0,708	0,709	0,701	0,693	0,685	0,677	0,670
2,75	0,728	0,729	0,722	0,715	0,708	0,701	0,695

Für den Fall $a = 1$ ist $\psi = 1$. Für alle andern Fälle a liegt ψ dazwischen. Die Kurve ψ hat für $a = 0$ bei $\chi = 0$ eine endliche Tangente. Alle andern ψ-Kurven haben bei $\chi = 0$ die

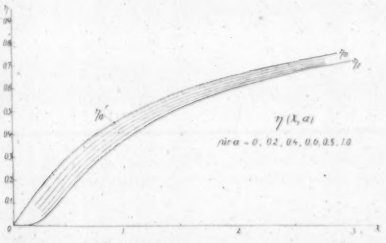


Fig. 1.

Tangente 0. Es zeigt sich, daß der Fall $a = 0$ ein singulärer Fall ist und in gewisser Hinsicht auch $a = 1$. Man muß daher diese Fälle gesondert betrachten und unterscheiden zwischen

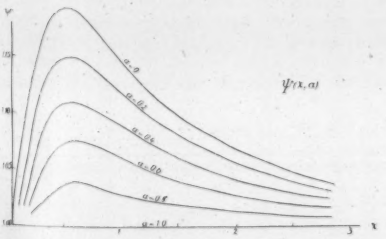


Fig. 2.

$a = 0$, $0 < a < 1$ und $a = 1$. Während in der Nähe des Nullpunktes von χ für $a = 0$ gilt:

$$\psi = 1 + \chi \ln 2, \tag{52}$$

finden wir dort für die Fälle $0 < a < 1$:

$$\psi = 1 + a\, e^{-\frac{a}{\chi}} \tag{53}$$

und wie schon erwähnt für $a = 1$:

$$\psi = 1. \tag{54}$$

Dementsprechend verhalten sich auch die η-Kurven. Zwischen den beiden Grenzkurven $\eta_0\,(a = 0)$ und $\eta_1\,(a = 1)$ sind alle übrigen η-Kurven eingeschlossen. Für große Werte von χ schmiegen sich alle η-Kurven asymptotisch an die η_1-Kurve an, gehen also schließlich in die Townsendsche Kurve über.

Da es sich beim Vergleich mit der Erfahrung herausstellt, daß praktisch a entweder klein gegen 1 oder nahezu gleich 1 ist, der letztere Fall aber durch die Untersuchungen von Townsend hinreichend bekannt ist, interessiert uns besonders der Grenzfall $a = 0$. Wir haben zwar in den Gleichungen (41) und (46) eine implizite Darstellung dafür. Wir können aber, indem wir $f'(x, t)$ nicht aus Gleichung (25), sondern aus Gleichung (31) berechnen, unser Näherungsverfahren fortsetzen und damit eine angenäherte Lösung η_0' für den Fall $a = 0$ erzielen, die wie wir weiter unten sehen werden, eine implizite Darstellung ergibt und wie aus Tabelle I und Fig. 1 hervorgeht, eine sehr gute Näherung darbietet. Dies zeigt auch, daß das eben für den asymptotischen Fall durchgeführte Näherungsverfahren, das auch im allgemeinen Fall (ν beliebig) angewendet werden kann, brauchbare Lösungen ergeben würde.

Indem wir den Wert von $f(x, t)$ aus Gleichung (40) in Gleichung (34) einsetzen und wie oben die Integrationsgrenzen bis $t = -\infty$ erweitern, erhalten wir nach einiger Rechnung:

$$\begin{aligned} e^{\frac{\psi+a-1}{\chi}} - \sigma = {} & \frac{1}{\psi} + a\,\frac{e^{\frac{\psi+a-1}{\chi}} - 1}{\psi + a - 1} + \\ & + a\left\{\frac{e^{-\frac{\psi}{\chi}} - \left(1 - \frac{\psi+a-1}{\chi}\right) e^{-\frac{1-a}{\chi}}}{(\psi + a - 1)^2} + \right. \\ & \left. + \frac{e^{-\frac{1-a}{\chi}} - e^{-\frac{\psi}{\chi}}}{(1-a)(\psi+a-1)} - \frac{1 - e^{-\frac{\psi}{\chi}}}{(1-a)\,\psi}\right\}, \end{aligned} \tag{55}$$

wobei für σ zu setzen ist:

$$\sigma = \frac{1 - \left(1 + (1-a)\,\chi^{-1}\right) e^{-\frac{1-a}{\chi}}}{1-a}. \tag{56}$$

Für den Fall $a = 0$ ergibt sich daraus gemäß Gleichung (50):

$$\varepsilon_0 = \chi \ln\left(\sigma_0 + \frac{1}{1 + \varepsilon_0}\right). \tag{57}$$

Mit Vernachlässigung der höheren Potenzen von ε_0 erhalten wir näherungsweise:

$$\varepsilon_0 = \frac{\chi \ln\left(\sigma_0 + \ln\left(1 + \sigma_0\right)\right)}{1 + \sigma_0 + \chi}. \tag{58}$$

Gemäß Gleichung (40) berechnet sich daraus η_0' zu:

$$\eta_0' = e^{-\frac{1}{\chi}} \frac{1+\varepsilon_0}{1+\sigma_0+\sigma_0\varepsilon_0} + \varepsilon_0. \qquad (59)$$

Vernachlässigen wir $\sigma_0\varepsilon_0$ und setzen für ε_0 den genäherten Wert aus Gleichung (57) ein, so erhalten wir für η_0 eine im ganzen Gebiet von χ brauchbare Näherung in der Formel (s. Fig. 1):

$$\eta_0' = \frac{e^{-\frac{1}{\chi}}}{1+\sigma_0} + \chi \ln(1+\sigma_0) \cdot \frac{1+\sigma_0+e^{-\frac{1}{\chi}}}{1+\sigma^0+\chi}, \qquad (60)$$

in welcher für σ_0 (s. Fig. 2) einzusetzen ist;

$$\sigma_0 = 1 - e^{-\frac{1}{\chi}} - \frac{1}{\chi} e^{-\frac{1}{\chi}}. \qquad (61)$$

Der Vergleich mit der Erfahrung.

Wir wollen jetzt zeigen, daß diese rechnerischen Ergebnisse mit den experimentellen Resultaten im Untersuchungsgebiet von Townsend im Einklang stehen. Wir wollen daher zunächst die Beziehungen feststellen, die unsere $\eta_1(\chi)$-Kurven zu den Diagrammen haben, wie sie zuerst von Townsend aufgezeichnet wurden. Wir bezeichnen mit l_1 die mittlere freie Weglänge des Elektrons für einen Druck von 1 mm Hg. Townsend stellte seine experimentellen Resultate dar, indem er in dem Diagramme, welches die Abhängigkeit des Exponentialfaktors α von der Feldstärke darstellt, als Ordinaten die Werte $\frac{\alpha}{p}$, als Abszissen die Werte $\frac{X}{p}$ auftrug. Kennzeichnen wir die Townsendschen Werte durch den Index T, so sind die in unserer Schreibweise gebrauchten dimensionslosen Größen:

$$\chi = \left(\frac{X}{p}\right)_T \cdot \frac{l_1}{I}, \qquad (62)$$

$$\eta = \left(\frac{\alpha}{p}\right)_T \cdot l_1. \qquad (63)$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen wurden die Ergebnisse von Gill und Pidduck[1]) für Helium und die erst kürzlich von Ayres im Februar[1]) bekannt gewordenen für Argon, Wasserstoff und Stickstoff an Hand der Formeln des vorigen Abschnittes ausgewertet (s. Fig. 3, 4, 5, 6). Die empirischen Werte sind in den Figuren durch kleine Kreise gekennzeichnet. Diese wenigen Beispiele lassen erkennen, daß die Edelgase Helium und Argon nahe an der η_0-Kurve verlaufen. Soweit es die Genauigkeit der Versuche erlaubte, ergaben die Abschätzungen für Helium $a \leqq 0{,}10$, für Argon (rein) $a \leqq 0{,}20$. Aus den Messungen von Ayres geht auch hervor, daß mit der Zeit a für alterndes Argon größer wird.

1) l. c.

Dagegen ist es möglich, wie das schon vor Jahren Townsend nachgewiesen hat, für Wasserstoff und Stickstoff die η_1-Kurven ($\alpha = 1$) zu verwenden. Entsprechend unseren in den Grundlagen der Theorie festgesetzten Annahmen für

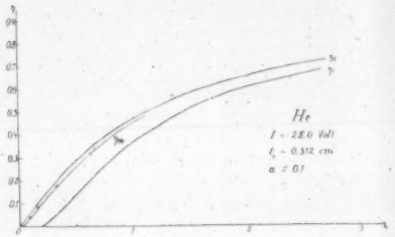


Fig. 3.

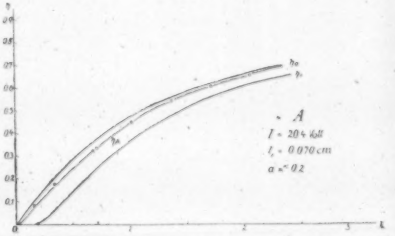


Fig. 4.

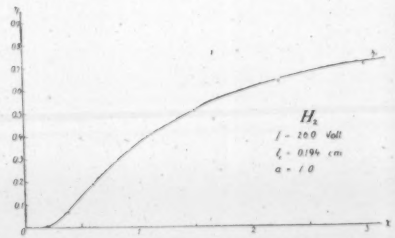


Fig. 5.

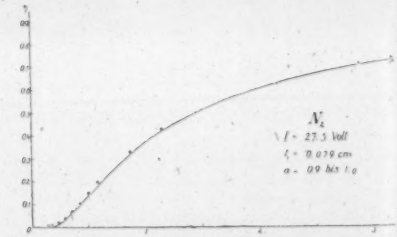


Fig. 6.

a ist also die Möglichkeit für unelastische Stöße bei diesen zweiatomigen Gasen fast immer gegeben. Hält man den Gedanken fest, daß unelastische Stöße im unwirksamen Gebiet dann erfolgen, wenn die kinetische Energie mit einer kleinen Lizenz[1]) die Frequenzbedingung erfüllt, so ist das nicht verwunderlich. Daß die mehratomigen Molekel infolge der Rotationsfrequenzen ein ungleich linienreicheres Spektrum aufweisen als die einatomigen, ist eine bekannte Tatsache. Aus diesem Grunde wird man auch die Zunahme des a mit der Zeit beim Argon der Bildung oder dem Hinzukommen mehratomiger Molekeln zuschreiben dürfen. Die von uns gefundenen Werte für die mittleren Ionisierungsspannungen und die mittleren freien Weglängen, sind in Übereinstimmung mit den aus der Literatur der letzten Zeit bekannt gewordenen. Im einzelnen fanden wir für:

Helium . . $I = 28{,}0$ Volt; $l_1 = 0{,}312$ cm; $a \leqq 0{,}1$,
Argon . . . $I = 20{,}4$ Volt; $l_1 = 0{,}070$ cm; $a \leqq 0{,}2$,
Wasserstoff $I = 26{,}0$ Volt; $l_1 = 0{,}194$ cm; $a = 1$,
Stickstoff . $I = 27{,}45$ Volt; $l_1 = 0{,}079$ cm; $a = 1$.

Mit Hilfe des von uns benutzten teilweise graphischen Rechenverfahrens fanden wir für den Fall $a = 1$, für welchen unsere Formel mit der von Townsend identisch ist, für die mittlere Ionisierungsspannung für Wasserstoff denselben, für Stickstoff fast genau denselben Wert wie seinerzeit Townsend. Aus diesem Grunde haben wir uns auf die hier gegebenen Beispiele beschränkt. Bei größeren Feldstärken ist die Gelegenheit für die wirksamen Stöße höherer Art vermehrt. Aus diesem Umstand muß man damit rechnen, daß mit dem Größerwerden der Feldstärke der Mittelwert der Ionisierungsspannungen sich verändert. In einer genaueren Theorie muß diese Tatsache berücksichtigt werden. Abgesehen davon, daß die Ionen, wie Townsend gezeigt hat, für die großen Feldstärken bei der Stoßionisation in Betracht zu ziehen sind, müssen wir die Tatsache berücksichtigen, daß die mittlere freie Weglänge namentlich bei den Edelgasen[2]) von der Geschwindigkeit wesentlich abhängt. In einigen Fällen mag vielleicht das Zusammenwirken dieser Umstände sich gegenseitig kompensieren, doch im allgemeinen wird das nicht der Fall sein. Es soll später derüber berichtet werden.

Der Vergleich mit der Erfahrung ergab, daß selbst bei Edelgasen a niemals gänzlich verschwinden kann, was an sich logisch ist, wenn wir die spektroskopische Deutung gelten lassen. Aber auch vom mathematischen Standpunkt aus finden wir ein scharfes Kriterium in dem Verhalten der η-Kurven bei $\chi = 0$. Aus den Messungen geht hervor, daß alle η-Kurven die χ-Achse dort berühren. Ganz besonders deutlich ist dies aus den neuesten Messungen von Ayres zu erkennen. Unsere Theorie sagt dasselbe aus in den Gleichungen (52), (53) und (54). Physikalisch ist immer $0 < a \leqq 1$.

Es ist wiederholt versucht worden, den Elektronenstrom durch die Formel $n = n_0 \epsilon^{\frac{\Phi}{\Phi}}$ (Φ die Potentialdifferenz) darzustellen. Jetzt erkennt man, daß dies nur zulässig ist für im Sinne des Elektronenstoßes idealisierte Edelgase ($a = 0$), bei kleinen Werten von X ($\chi < 0{,}1$).

Auch bei den kleinsten Feldstärken ist nicht völlige Übereinstimmung zu erwarten, da wir a im ganzen Bereich des unwirksamen Gebietes als konstant vorausgesetzt haben, in Wirklichkeit aber a von ξ abhängig ist. Da bei der Integration über das Energiespektrum bei kleinen Feldstärken das unwirksame Gebiet einen relativ größeren Beitrag liefert, ist dort dieser Umstand von Bedeutung und kommt bei einer Verfeinerung der Theorie in Betracht.

Der Vergleich mit der Erfahrung zeigte, daß schon mit einem Mittelwert a für den Energieabsorptionskoeffizienten die Rechnung den wesentlichen Unterschied im Verhalten der einatomigen Molekeln gegenüber den mehratomigen Molekeln beim Elektronenstoß richtig beschreibt.

Die Elementarlösung für den Fall $a = 1$.

Wir verstehen unter einer Elementarlösung die Lösung unseres Problems für eine einzige Elementarquelle von der Ergiebigkeit q, die nur in einem schmalen Bereich Δ vorhanden sein soll[1]), so daß entsprechend unserer Festsetzung für $x = 0$ gilt:

$$q = \text{constans} \quad \text{für} \quad 0 < x < \Delta, \qquad (64)$$
$$q = 0 \quad \text{für} \quad \Delta < x < \infty. \qquad (65)$$

Δ ist dabei von höherer Ordnung klein gegen τ angenommen. Durch Superposition der Elementarlösungen findet man die allgemeine Lösung für eine willkürlich gegebene Quellenverteilung. Wir wählen als Beispiel den Fall $a = 1$, weil er einerseits, wie aus dem Vergleich mit der Erfahrung hervorgegangen ist, der häufigste ist, andererseits ist er in mathematischer Hinsicht der einfachste, weil hier $f = f'$ ist, so daß wir es nur mit einer Funktion zur Ermittlung der Energieverteilung zu tun haben. Wir können schon an diesem einfachsten Beispiele die wesentlichsten Merkmale des Elektronenstromes in physikalischer Hinsicht erkennen. Ferner ge-

1) H. Sponer, Zeitschr. f. Phys. 7, 185, 1921; Rau, Würzburger phys. med. Gesellsch. 1914.
2) C. Ramsauer, Ann. d. Ph. 72, 346. 1923.

1) Man kann sich bei $x = 0$ auch eine Kathode denken.

winnen wir damit das Rechenschema, mit Hilfe dessen die andern Fälle zu behandeln sind.

Zur Erleichterung des Verständnisses denken wir uns für diesen Fall die Energieverteilungsfunktion als Fläche $f(x,t)$ in dem rechtwinkligen Koordinatensystem x, t, f (s. Fig. 7). Die x,t-Ebene

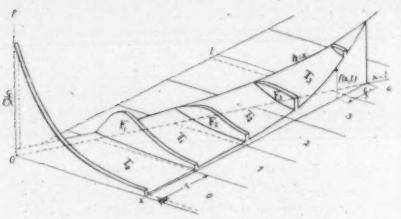


Fig. 7.

teilen wir in Streifen von der gleichen Breite τ ein und unterscheiden diese Streifen durch die Nummern $\varrho = \left[\frac{t}{\tau}\right]$. Jeden Streifen unterteilen wir in zwei Teile:

$$\varrho\tau < t < \varrho\tau + \Delta \text{ und } \varrho\tau + \Delta < t < (\varrho+1)\tau$$

und bezeichnen die Energieverteilungsfunktion im ersten, bzw. zweiten Teilstreifen mit f' bzw. f''. Für die erzeugende Funktion $f(x,x)$ schreiben wir jetzt $h(x)$, so daß z. B. ist:

$$h'(x) = f'(x,x). \tag{66}$$

In dem Streifen $\varrho = 0$ gilt gemäß Gleichung (14), da $f_0(x, t-\tau) = 0$ ist:

$$\frac{\partial f_0(x,t)}{\partial \lambda x} = -f_0(x,t) \tag{67}$$

und gemäß Gleichung (17) und unserer Voraussetzung:

$$h_0'(x) = \int_0^x d\lambda\, t\, f_0'(x,t) + \frac{q}{\varepsilon X} \tag{68}$$

beziehungsweise

$$h_0''(x) = \int_0^{\Delta} d\lambda\, t\, f_0'(x,t) + \int_{\Delta}^{x} d\lambda\, t\, f_0''(x,t). \tag{69}$$

Durch Differentiation finden wir:

$$\frac{dh'(x)}{d\lambda x} = \frac{q}{\varepsilon X}, \tag{70}$$

$$\frac{dh''(x)}{d\lambda x} = 0. \tag{71}$$

Die Integrale dieser totalen Differentialgleichungen lauten:

$$h_0'(x) = \frac{q}{\varepsilon X}\lambda x + C', \tag{72}$$

$$h_0''(x) = C''. \tag{73}$$

Andererseits lauten die Integrale aus der partiellen Differentialgleichung (67):

$$f_0'(x,t) = e^{-\lambda x}\Phi'(t), \tag{74}$$

$$f_0''(x,t) = e^{-\lambda x}\Phi''(t), \tag{75}$$

Durch Vergleich mit den Gleichungen (72) und (73) ergibt sich:

$$\Phi'(t) = e^{\lambda t}\left(\frac{q}{\varepsilon X}\lambda t + C'\right), \tag{76}$$

$$\Phi''(t) = e^{\lambda t}C''. \tag{77}$$

Wir berechnen aus Gleichung (74) und (76) bzw. Gleichung (75) und (77) f' bzw. f'' und setzen diese Werte in Gleichung (68) bzw. Gleichung (69) ein. Setzen wir ferner in diese Gleichungen die Werte von h' bzw. h'' aus den Gleichungen (72) bzw. (73) ein, so erhalten wir einerseits zur Ermittlung von C' die Gleichung:

$$\frac{q}{\varepsilon X}\lambda x + C' = \frac{q}{\varepsilon X} + e^{-\lambda x}\int_0^x d\lambda\, t\, e^{\lambda t}\left(\frac{q}{\varepsilon X}\lambda t + C'\right), \tag{78}$$

woraus sich ergibt:

$$C' = \frac{q}{\varepsilon X}, \tag{79}$$

andererseits die Gleichung:

$$C'' = \frac{q}{\varepsilon X}e^{-\lambda x}\int_0^{\Delta} d\lambda\, t\, e^{\lambda t}(1+\lambda t) + \int_{\Delta}^{x} d\lambda\, t\, f_0''(x,t), \tag{80}$$

die natürlich auch für $x = \Delta$ gelten muß, so daß:

$$C'' = \frac{q}{\varepsilon X}e^{-\lambda\Delta}\int_0^{\Delta} d\lambda\, t\, e^{\lambda t}(1+\lambda t), \tag{81}$$

was für C'' ergibt:

$$C'' = \frac{q}{\varepsilon X}\lambda\Delta, \tag{82}$$

so daß wir für die Energieverteilungsfunktion im Streifen $\varrho = 0$ finden:

$$f'(x,t) = \frac{q}{\varepsilon X}e^{-\lambda(x-t)}(1+\lambda t); \quad 0 < t < \Delta, \tag{83}$$

$$f''(x,t) = \frac{q}{\varepsilon X}e^{-\lambda(x-t)}\lambda\Delta; \quad \Delta < t < \tau. \tag{84}$$

Auf Grund dieses Resultates wollen wir jetzt eine andere Einteilung treffen. Wir setzen ganz allgemein an für den Streifen ν:

$$f_\nu(x,t) = F_\nu(x,t) + T_\nu(x,t). \tag{85}$$

Mit der Bedeutung:

$$F_\nu = F_\nu(x,t) \qquad \nu\tau < t < \nu\tau + \Delta, \quad (86)$$

$$F_\nu = 0 \qquad \nu\tau + \Delta < t < (\nu+1)\tau, \quad (87)$$

dagegen soll $T_\nu(x,t)$ im ganzen Streifen gelten. Der Sinn ist einleuchtend, wenn man mit Rücksicht auf Gleichung (83) und (84) bedenkt, daß jetzt im Streifen 0 mit Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung gilt:

$$F_0(x,t) = \frac{q}{\varepsilon X} e^{-\lambda\xi} \qquad 0 < t < \Delta \quad (88)$$

und

$$T_0(x,t) = \frac{q}{\varepsilon X} \lambda\Delta e^{-\lambda\xi} \qquad 0 < t < \tau. \quad (89)$$

Für die allgemeine Lösung machen wir jetzt für F_ν von der Formel (22) Gebrauch, indem wir mit Rücksicht auf Gleichung (88) ansetzen:

$$F_\nu(x,t) = \frac{q}{\varepsilon X} e^{-\lambda\xi - \lambda\nu\tau} \lambda\xi \frac{(\lambda\xi + \lambda\nu\tau)^{\nu-1}}{\nu!}. \quad (90)$$

Dabei gilt $F_\nu(x,t)$ im Streifen $\nu\tau < t < \nu\tau + \Delta$, so daß man schreiben kann:

$$t = \nu\tau + \zeta; \quad 0 < \zeta < \Delta. \quad (91)$$

Dann wird:

$$F_\nu(x,t) = \frac{q}{\varepsilon X} e^{-\lambda x + \lambda\zeta} (\lambda x - \lambda\nu\tau - \lambda\zeta)^{\nu-1} \frac{(\lambda x - \lambda\zeta)^{\nu-1}}{\nu!}. \quad (92)$$

Für $\xi = 0$ wird $F_\nu(x,t) = 0$ gemäß Gleichung (90), mit Ausnahme von $\nu = 0$, wo $F_0(x,x)$ den Wert $\frac{q}{\varepsilon X}$ hat, also die Quelle darstellt. Deshalb gilt gemäß Gleichung (88) und Gleichung (89) allgemein ($\nu = 0, 1, 2, \ldots$):

$$T_\nu(x,t) = \int_0^x d\lambda t\, T(x,t) + \int_0^x d\lambda t\, F(x,t). \quad (93)$$

Dagegen gilt für die erzeugende Funktion $h_\nu(x) = T_\nu(x,x)$ nur im Bereich $x > \Delta$. Im Bereich $0 < x < \Delta$ ist sie $h_0(x) = \frac{q}{\varepsilon X}$. Die Auswertung des zweiten Integrals rechter Hand erfolgt mit Bezug auf das schmale Gültigkeitsgebiet der $F_\nu(x,t)$ nach dem Mittelwertsatz und man erhält mit Weglassung der Glieder höherer Ordnung gemäß Gleichung (90):

$$T_\nu(x,x) = \int_0^x d\lambda t\, T(x,t) + \frac{q}{\varepsilon X} e^{-\lambda x} \lambda\Delta \sum_0^\nu{}_\mu (\lambda x - \lambda\mu\tau) \frac{(\lambda x)^{\mu-1}}{\mu!}. \quad (94)$$

Aus dieser Gleichung können wir jetzt die Funktion $T(x,t)$ ermitteln. Wir benutzen dafür die Lösung (20) und schreiben:

$$T_\nu(x,t) = e^{-\lambda x} \sum_0^\nu{}_\mu \frac{(\lambda x)^\mu}{\mu!} g_{\nu-\mu}(t - \mu\tau). \quad (95)$$

Aus Gleichung (84) ersehen wir, daß im Streifen 0 ist:

$$g_0(t) = \frac{q}{\varepsilon X} \lambda\Delta e^{-\lambda t}. \quad (96)$$

Aus den Gleichungen (40), (49) und (55) wissen wir, daß für große x bzw. ν gilt:

$$g_\varrho(t) = C_\varrho e^{\alpha t}. \quad (97)$$

Wir nehmen zunächst an, daß dies durchweg der Fall ist. Später werden wir sehen, daß diese Annahme zutreffend war. Wir können dann Gleichung (95) auch schreiben:

$$T_\nu(x,t) = e^{-\lambda x} \sum_0^\nu{}_\mu \frac{(\lambda x)^\mu}{\mu!} C_{\nu-\mu} e^{-\lambda\mu t}. \quad (98)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung formen wir Gleichung (94) um in:

$$\sum_0^\nu{}_\mu \frac{(\lambda x)^\mu}{\mu!} C_{\nu-\mu} e^{-\lambda\mu t} = e^{-\lambda\mu} \sum_0^\nu{}_\mu \frac{(\lambda x)^\mu}{\mu!} \int_0^x d\lambda t\, g(t - \mu\tau) + \frac{q}{\varepsilon X} e^{-\lambda x} \lambda\Delta \sum_0^\nu{}_\mu \left\{ \frac{(\lambda x)^\mu}{\mu!} - \lambda\tau \frac{(\lambda x)^{\mu-1}}{(\mu-1)!} \right\}. \quad (99)$$

Bei der Berechnung des Integrals dürfen wir nicht vergessen, daß zunächst g in jedem Streifen eine andere Funktion ist, das hier einen andern Faktor C_ϱ hat. Es wird, da $g(t) = 0$, für $t < 0$:

$$\int_0^x d\lambda t\, g(t - \mu\tau) = \int_0^{x-\mu\tau} d\lambda t\, g(t) \quad (100)$$

oder

$$\int_0^x d\lambda t\, g(t - \mu\sigma) = \int_0^{(\nu-\mu)\tau} d\lambda t\, g(t) + \int_{(\nu-\mu)\tau}^{x-\mu\tau} d\lambda t\, g_{\nu-\mu}(t) \quad (101)$$

und gemäß Gleichung (97)

$$\int_0^x d\lambda t\, g(t - \mu\tau) = \sum_0^{\nu-\mu-1} {}_\varrho C_\varrho e^{\lambda\varrho t} (e^{\lambda t} - 1) + C_{\nu-\mu} e^{\lambda(\nu-\mu)t} (e^{\lambda(x-\nu t)} - 1). \quad (102)$$

Setzen wir diesen Wert in Gleichung (99) ein, so erhalten wir nach einiger Umformung:

$$\sum_0^{\nu}{}_{\mu}\frac{(\lambda x)^{\mu}}{\mu!}C_{\nu-\mu}e^{\lambda(\nu-\mu)t}=(e^{\lambda t}-1)\sum_0^{\nu}{}_{\mu}\frac{(\lambda x)^{\mu}}{\mu!}\sum_0^{\nu-\mu-1}{}_{\varrho}C_{\varrho}e^{\lambda\varrho t}+ \\ +\frac{q\lambda A}{\varepsilon X}\left[\sum_0^{\nu}{}_{\mu}\frac{(\lambda x)^{\mu}}{\mu!}-\lambda\tau\sum_0^{\nu-1}{}_{\mu}\frac{(\lambda x)^{\mu}}{\mu!}\right] \tag{103}$$

und durch Koeffizientenvergleichung unmittelbar:

$$C_0=\frac{q}{\varepsilon X}\lambda A, \tag{104}$$

da $C_{-\pi}=0$, wie schon aus Gleichung (82) bekannt und:

$$C_{\nu-\mu}e^{\lambda(\nu-\mu)t}=(e^{\lambda t}-1)\sum_0^{\nu-\mu-1}{}_{\varrho}C_{\varrho}e^{\lambda\varrho t}+ \\ +\frac{q}{X}\lambda A(1-\lambda\tau) \tag{105}$$

für $0\leq\mu\leq\nu-1$. Daraus ergibt sich für C_1:

$$C_1=\frac{q\lambda A}{\varepsilon X}(1-\lambda\tau e^{-\lambda\tau}). \tag{106}$$

Zur Ermittlung der C_ϱ gewinnen wir aus Gleichung (105) folgende Rekursionsformel:

$$C_n e^{\lambda n t}=(e^{\lambda t}-1)\sum_0^{n-1}{}_{\varrho}C_{\varrho}e^{\lambda\varrho t}+C_0(1-\lambda\tau), \tag{107}$$

aus der man die andere ableiten kann:

$$C_{n+1}e^{\lambda(n+1)t}-C_n e^{\lambda n t}=(e^{\lambda t}-1)C_n e^{\lambda n t}, \tag{108}$$

das heißt:

$$C_{n+1}=C_n \qquad n\geq 1 \tag{109}$$

und somit gemäß (106) für $n\geq 1$:

$$C_n=\frac{q\lambda A}{\varepsilon X}(1-\lambda\tau e^{-\lambda\tau}). \tag{110}$$

Damit haben wir alle Bestimmungsstücke der Funktion $T_\nu(x,t)$ nach Gleichung (95) ermittelt. Sie lautet:

$$T_\nu(x,t)=e^{-\lambda\xi}\frac{q\lambda A}{\varepsilon X}(1-\lambda\tau e^{-\lambda\tau})\sum_0^{\nu}{}_{\mu}\frac{(\lambda x)^{\mu}}{\mu!}e^{-\lambda\mu t}+e^{-\lambda\xi}\frac{q\lambda A}{\varepsilon X}\frac{(\lambda x)^{\nu}}{\nu!}e^{-\lambda\nu t}. \tag{111}$$

Zusammen mit $F_\nu(x,t)$ aus Gleichung (92) haben wir damit die Energieverteilungsfunktion der Elementarlösung für den Fall $a=1$ für jeden praktisch möglichen Wert von x und t in eine einfache Form gebracht. Eine schematische Darstellung dieser Energieverteilungsfunktion zeigt die Fig. 7. Man sieht, wie die Funktion F in unstetiger Weise die Fortpflanzung der Elementarquelle q darstellt und wie sie allmählich mit wachsendem x abklingt. Ganz anders die Funktion T. Ursprünglich von höherer Ordnung klein gegen F, wächst sie in stetiger Weise mit x lawinenartig an, so daß schließlich ihr gegenüber F von höherer Ordnung klein wird.

Anmerkung. In statistischer Hinsicht beachte man, daß wenn bei $x=0$, qA Elektronen durch die Flächeneinheit gehen, bei x die Zahl derer, die inzwischen μ mal gestoßen haben, $qAe^{-\lambda x}\frac{(\lambda x)^{\mu}}{\mu!}$ ist. Da der allgemeine Fall mit willkürlicher Quellenverteilung aus diesem durch Superposition hervorgeht, ist mit unserer Lösung gleichzeitig ein Beispiel dafür gegeben, wie aus einem statistisch ungeordneten Zustand im Laufe der Zeit immer einundderselbe statistisch geordnete Endzustand hervorgeht. In der Tat, in jedem Fall gibt es im allgemeinen eine Zahl $\varkappa$, so daß man für $\nu>\varkappa$ praktisch auch schreiben kann:

$$T(x,t)=(1-\lambda\tau e^{-\lambda\tau})\frac{q\lambda A}{\varepsilon X}e^{\lambda x e^{-\lambda t}-\lambda\xi} \tag{112}$$

in Übereinstimmung mit unserer Näherungsformel (42). Nunmehr haben wir auch den Proportionalitätsfaktor ermittelt, aus dem wir erkennen können, daß für das Townsendsche Gebiet die Vermehrung der Elektronen nicht nur proportional mit der Ergiebigkeit der Quelle erfolgt. Rechnet man so, wie wenn das Gesetz (112) auch für $x=0$ richtig wäre, so scheint es so, als ob nur der Bruchteil x der entspringenden Elektronen zur Wirkung kommen würde. Man kann also aus der Stromstärke bei x durchaus nicht mit Hilfe der Townsendschen Stromformel auf die Mächtigkeit der Quelle bei $x=0$ schließen. Wir wollen x den Wirkungsgrad des Feldes nennen. Gemäß Früherem berechnet er sich zu:

$$x=1-\frac{I}{\lambda X}e^{-\frac{I}{\lambda X}}. \tag{113}$$

In der schematischen Darstellung (Fig. 7) erkennen wir auch aus dem Schnitt bei x den Verlauf der Energieverteilungskurve für ein gegebenes x. Der Flächeninhalt dieses Schnittes ist proportional der Elektronenstromdichte. Man erkennt deutlich in dieser Darstellung den un-

stetigen Verlauf der F-Funktion. Sie ist wesentlich im Untersuchungsgebiet von Franck.

Da eine durch die kinetische Energie $\varepsilon X \xi$ angeregte Linie im unwirksamen Gebiet nach kurzer Verweilzeit zum Leuchten kommt, sehen wir aus der graphischen Darstellung, daß mit wachsendem x abklingend, dies immer am stärksten in Abständen T der Fall ist. Das heißt immer, wenn die Potentialdifferenz ein Vielfaches der Ionisierungsspannung ist. Wir ersehen daraus, daß die F-Funktion eng mit der Struktur der Schichtenbildung zusammenhängen muß.

Es ist wichtig sich zu vergewissern, wie im einzelnen der Verlauf der $F_\nu(x)$-Kurven ist. Geeignet hierzu ist Gleichung (90). Man sieht daraus, daß $F_\nu(x)$ mit wachsendem x immer schwächer wird. $F_\nu(\xi)$ wächst mit endlicher Tangente von $\xi = 0$ an, erreicht bei ξ_m ein Maximum und nähert sich mit wachsendem ξ asymptotisch der ξ-Achse.

Die Maxima verschieben sich jedoch im allgemeinen mit ν. Setzt man für:

$$\lambda \tau = \frac{1}{\chi} \left(\chi = \frac{Xl}{I} \right),$$

so liegen sie für:

$$\chi = 0 \quad \text{bei} \quad \lambda \xi m = 1, \tag{114}$$

$$\chi = 1 \quad \text{bei} \quad \lambda \xi m = \sqrt{\nu}, \tag{115}$$

$$\chi = \infty \quad \text{bei} \quad \lambda \xi m = \nu. \tag{116}$$

Nur für schwache Feldstärken liegen die Maxima in bezug auf x ungefähr in gleichen Abständen $\tau = \frac{I}{X}$. Für größere Feldstärken nimmt ihr gegenseitiger Abstand absolut genommen ab; denn τ wird kleiner. Untereinander verglichen werden bei größeren Feldstärken diese Abstände mit wachsendem x kleiner, für sehr große Feldstärken ist ihr gegenseitiger Abstand $\frac{I}{X} + 2$.

Allgemein kann man sagen, daß nach unserer Theorie die von einer Elementarquelle herrührenden Elektronenströme Schichtenbildung in der Nähe der Quelle zeigen. Die Schichten werden aber mit wachsendem Abstand davon schwächer, und zwar um so mehr, je größer die Dichte ist. Für ihre gegenseitigen Abstände gilt das früher Gesagte. Dies ist im Einklang mit der Erfahrung. Es geht aber aus diesen Tatsachen hervor, daß wir diese Schichten, die wir sinngemäß unselbständige Schichten nennen können, da sie alle die Folge einer einzigen Elementarquelle sind, verschieden sind von den Schichten in langen Entladungsröhren, Da diese hinsichtlich der Lichtstärke sich nicht merkbar voneinander unterscheiden, müssen wir annehmen, daß gemäß unserer Theorie immer Elementarquellen zu ihrem Unterhalt vorhanden sind. Eine auf Grund unserer Theorie an Wasserstoffschichten[1]) durchgeführte Rechnung ergab Folgendes. Aus den experimentellen Daten ergibt sich: für den Mittelwert der Feldstärke $X = 30$ Volt; Schichtenabstand 1 cm; Druck $p = 2{,}25$ mm Hg; mittlere freie Weglänge $l = 0{,}1$ cm; mittlere Potentialdifferenz der Schichten 30 Volt. (Wir fanden für Wasserstoff als mittlere Ionisierungsspannung 26 Volt (s. Fig. 5)). Daraus ergibt sich für die Theorie $\chi = 0{,}1$, weshalb wir auf äquidistante Schichten schließen dürfen, da der Townsendsche Strom noch schwach ist. Dagegen zeigt sich, daß bei dem starken Abklingen mit $\lambda = 10$ bei nur einer Elementarquelle nicht einmal die Entstehung der nächsten Schicht erklärt werden könnte. Da für die positiven Ionen die mittlere freie Weglänge mindestens 6 mal so klein angenommen werden muß, erscheint es auf den ersten Blick hoffnungslos, die für jede Schicht notwendige Elementarquelle zu erklären. Man muß Folgendes in Erwägung ziehen. Denken wir uns die Reihe der Schichten nach beiden Seiten sehr weit fortgesetzt (bis $x = \infty$ und $x = -\infty$). Es ergibt sich unter der Annahme von gleich starken Elementarquellen Δq in gleichen Abständen τ für die Funktion F (z. B. bei $t = 0$) durch Superposition aller F_{-n} $(n = 0, 1, 2, 3, .. \infty)$, unter Zugrundelegung der Formel (90), indem man für $\xi = x$ einsetzt (und ζ vernachlässigt):

$$F(x, 0) = \frac{q}{\varepsilon X} e^{-\lambda x} \sum_0^\infty{}_\mu e^{-\lambda \mu \tau} \lambda x \frac{(\lambda x + \lambda \mu \tau)^{\mu - 1}}{\mu!}. \tag{117}$$

Die Funktionen T, aus welchen die Townsendschen Ströme hervorgehen, sind für diese Betrachtung zu vernachlässigen, da wir uns im Gebilde der kleinen χ befinden. Die Ausrechnung der Summe[2]) ergibt:

$$F(x, 0) = \frac{q}{\varepsilon X}. \tag{118}$$

Der Bau der Energieverteilungsfunktion ist also hier äußerst einfach. Alle F sind untereinander gleich und gelten für die Teilstreifen

$$\nu \tau < t < \nu \tau + \Delta.$$

Nimmt man hierzu die Tatsache, daß für $I = 30{,}5$ Volt das Elektron das H_2-Molekül in

1) J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen, S 456. Leipzig 1906.

2) l. c. Es ist:

$$\varphi(t + \xi) = \sum_0^\infty{}_\mu \xi \frac{(\xi + \mu \tau)^{\mu - 1}}{\mu!} \varphi^{(\mu)}(t - \mu \tau).$$

(Diese Formel scheint wie geschaffen zu sein für die Quantentheorie.)

seine Bestandteile zerschlägt, wobei je zwei positive Kerne von jedem wirksam stoßenden Elektron erzeugt werden, so sieht man, daß damit eine Erklärungsmöglichkeit auch in quantitativer Hinsicht für die Erhaltung der Schichten gegeben ist. Besonders da man für die Wasserstoffkerne wohl dieselbe mittlere freie Weglänge und dasselbe Verhalten hinsichtlich der Ionisierung also annähernd gleiche Ionisierungsspannungen annehmen darf, wie bei den Elektronen. Wir wollen diese Betrachtungen nicht weiter führen, da sie uns aus dem Rahmen unserer Untersuchung herausführen würde. Wir wollten nur darauf hinweisen, daß die Kerne der leichtesten Elemente in der Theorie der selbständigen Entladung gegebenenfalls berücksichtigt werden müssen und daß der wiederholt beobachtete Einfluß von Wasserdampf auf die Entladungen in Gasen vielleicht darin seine Erklärung findet.

Wir haben durch die obigen Beispiele angedeutet, wie die durch die Funktionen T Gleichung (111), und F Gleichung (92) gegebene Energieverteilungsfunktion unserer Elementarlösung wichtige Aufschlüsse für die Entladungsvorgänge in Gasen zu geben vermag. Nicht minder notwendig ist für eine große Anzahl von Vorgängen bei den Gasentladungen die Kenntnis des Stromes (Kathodenfall), worauf wir schon eingangs hingewiesen haben. Wir können die Anzahl der Elektronen, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit geht, leicht angeben. Für den Fall $a = 1$ ist gemäß Gleichung (17) und Gleichung (18):

$$n_v(x) = \frac{\varepsilon X}{\lambda} f_v(x, x), \qquad (119)$$

das heißt proportional der erzeugenden Funktion. Wir finden $n_v(x)$, indem wir in Gleichung (111) $\xi = 0$ setzen, zu:

$$n_v(x) = q A x \sum_{0}^{\nu-1} \frac{(\lambda x)^\mu}{\mu!} e^{-\lambda x} + q A \frac{(\lambda x)^\nu}{\nu!} e^{-\lambda x}. \qquad (120)$$

Die Stromwerte in den einzelnen Streifen schließen stetig aneinander an. Nicht so die ersten Differentialquotienten. Diese Knicke spielen bekanntlich eine wichtige Rolle bei den Experimenten von Franck.

Schlußbetrachtung.

Wir sind bei der Begründung unserer Theorie ausgegangen von den Anschauungen über die Elementarvorgänge beim Elektronenstoß, wie sie in neuerer Zeit hauptsächlich aus den Versuchen von Franck bekannt geworden sind. Wir haben dabei die quantitativen Tatsachen in vereinfachter Form für die Theorie verwendet, so daß sie zunächst nur das Wesentlichste dieser Vorgänge zu beschreiben vermag. Genau wie Townsend haben wir einen Mittelwert für das Ionisierungspotential in Rechnung gesetzt. Wir haben aber die neuerdings gewonnenen Kenntnisse über die elastischen und unelastischen Stöße, die nicht zur Ionisierung führen, in stark vereinfachter Form mit in die Theorie hinein verflochten. Wir konnten damit durch Extrapolation das Verhalten der Edelgase im Versuchsgebiet von Townsend beschreiben und zeigen, wie das charakteristische Verhalten der Elektronen, beim Stoß im Franckschen Gebiet, die Form der Townsendschen Kurve bestimmt. Wir konnten so die Theorie mit der Erfahrung im Townsendschen Gebiet nachprüfen und bestätigen. Dieselbe gilt daher mit den eingangs gemachten Einschränkungen in dem ganzen Gebiet von Franck bis Townsend. Durch Einführung einer Energieverteilungsfunktion ist sie nicht nur brauchbar zur Berechnung der Elektronenströme, sondern auch zu Abschätzungen in spektroskopischer Hinsicht. Als Beispiel wurde der Fall der mehratomigen Gase (ohne Elektronenaffinität) für eine beliebige Quellenverteilung durchgerechnet. Dabei fanden wir für die Townsendsche Stromformel den Faktor x (Wirkungsgrad des Feldes), der dann in Frage kommt, wenn man aus dieser Formel auf die Ergiebigkeit der Quelle schließen will.

Unsere Theorie ist in mancher Hinsicht verbesserungsfähig, wie wir das schon in den Grundlagen auseinandergesetzt haben. Die Betrachtung über die Schichtenbildung beim Wasserstoffgas zeigte, daß man bei einer Erweiterung der Theorie die verschiedenen Ionisierungsspannungen auseinander halten muß. Mit der Berücksichtigung der Ionenströme wird es notwendig, gegebenenfalls die Elektronenaffinität, die zur Molisierung führt, zu berücksichtigen. Man kann auch dann noch mathematisch die Townsendsche Exponentialform für den Strom erzwingen, doch ist sie nicht mehr natürlich. Die η-Kurve zerfällt dann in zwei Teile $\eta = \eta_i + \eta_i$ (Elektronen und Ionen). Die η_i-Kurve schneidet die positive χ-Achse in einem Abstand proportional dem Affinitätspotential. Die Berücksichtigung des Affinitätspotentials wirkt im übrigen auf die Form von η in demselben Sinne ein wie a. Die η_i-Kurve ergänzt die η_i-Kurve zu einer der Townsendschen ähnlichen Kurvenform. Dagegen ist η_i, das nur für kleine χ in Frage kommt, von x abhängig, was sich experimentell durch Streuung der η-Werte zeigen müßte.

Für größere Feldstärken erstreckt sich die Energieverteilungskurve praktisch auf ein schmales Energiegebiet von ein paar Vielfachen

der Ionisierungsspannung. Solange die Feldstärke sich in einem gleich großen Potentialintervall nicht merkbar ändert, sind unsere Formeln auch für das mit dem Orte veränderliche Feld richtig. Für die Abschätzung der Raumladung ist unsere Energieverteilungsfunktion direkt nicht brauchbar, da wir nur die Wegkomponenten in der x-Richtung kennen. Hier müßte die kinetische Gastheorie ergänzend eingreifen.

Die Theorie des Elektronenstroms ist eine wesentliche Grundlage für die Theorie der Entladungsvorgänge in Gasen. Die Struktur des Elektronenstroms bildet das Skelett vor allem für die räumliche Anordnung der optischen Vorgänge bei den Gasentladungen. Es ist wohl nicht möglich, eine befriedigende Theorie der Gasentladungen aufzustellen, so lange man nicht das Verhalten der Ionen in ähnlicher Weise rechnerisch verfolgen kann, wie das der Elektronen.

(Eingegangen 19. November 1923.)

Gasentartung und freie Weglänge.

Von Erwin Schrödinger.

In den sehr zahlreichen Theorien der Gasentartung[1]) tritt als charakteristische Temperatur Θ, gegen welche T groß sein muß, damit das Gas noch nicht merklich entartet sei, stets ein Ausdruck auf, der sich schreiben läßt

$$\Theta = \frac{h^2}{8 m l^2 k}, \tag{1}$$

oder als charakteristische Frequenz

$$\nu = \frac{h}{8 m l^2} \quad \begin{matrix} h = \text{Plancksche Konst.} \\ m = \text{Molekülmasse.} \end{matrix} \tag{2}$$

l ist eine Größe von der Dimension einer Länge. Diese charakteristische Länge hat in den verschiedenen Theorien verschiedene Bedeutung.

Meistens ist l von der Größenordnung des mittleren Abstandes der Moleküle, also

$$l \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}, \tag{3}$$

wo V das Gesamtvolum, N die Molekülzahl. Dies gilt z. B. für die Theorie von Nernst[2]). ferner scheint auf diese Größenordnung für l mit Notwendigkeit zu führen die direkte Anwendung der Debyeschen Methode der Normalschwingungen auf das Gas[1]).

Dagegen hat in den Theorien von Planck[2]) und Scherrer[3]), welche die hin- und hergehenden Bewegungen der Moleküle zwischen den Gefäßwänden den Quantenbedingungen unterwerfen, l von Haus aus die Größenordnung der Lineardimensionen des Gefäßes, in welchem das Gas eingeschlossen ist, also

$$l \sim V^{1/3}. \tag{4}$$

Durch besondere Annahmen, die darauf abzielen, den Ausdruck für die Entropie cet. par. der Gasmenge proportional zu machen, und die P. Ehrenfest kürzlich der Kritik unterzogen hat[4]), gelingt es dann allerdings, die charakteristische Länge wieder auf die Größenordnung (3) herabzudrücken[5]), so daß diese Fassung der Planckschen Theorie auch wieder der ersten Theoriengruppe zuzuzählen wäre[6]).

Die Größenordnung der charakteristischen Temperatur ergibt sich für ein Gas beim Normalvolumen in der ersten Gruppe von Theorien aus (1) und (3) zu

$$\Theta \sim \frac{1 \cdot 01 \ldots}{M} {}^0K. \tag{5}$$

(M = Molekulargewicht.)

Dieser Wert ist immerhin schon groß genug, um — in Anbetracht der Genauigkeit, mit der die Zustandsgleichung experimentell bekannt ist —

---

1) Literatur s. a. F. Reiche, Die Quantentheorie, S. 102. Berlin, Springer 1921.

2) W. Nernst, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 83, 1916. — Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 164 ff. Halle, Knapp 1918.

1) W. H. Keesom, diese Zeitschr. **14**, 669, 1913, Gl. (18a). — Die Formeln Tetrodes (diese Zeitschr. **14**, 214, 1913) lassen die Gestalt (2) für die charakteristische Frequenz nicht unmittelbar erkennen. Er gibt (Gl. (5) l. c.):

$$\nu_m = \left(\frac{9N}{4\pi V}\right)^{1/3} \left(\frac{10\,U}{9mN}\right)^{1/2},$$

wo U die Gesamtenergie. Aber die dortige Formel (4) für U läßt erkennen, daß in dem Temperaturgebiet, wo merkliche Abweichungen vom idealen Gaszustand aufzutreten beginnen, U von der Größenordnung $Nh\nu_m$ wird. Das gibt

$$\frac{1}{2}\,\nu_m \sim \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \cdot \frac{h}{m}$$

in Übereinstimmung mit (2) und (3). — A. Sommerfeld u. Lenz, Göttinger Vorträge (Leipzig, B. G. Teubner 1914), S. 125 ff. S. besonders Gl. (7a), S. 130 u. Abschn. 7, S. 136.

2) M. Planck, Berl. Ber. 1916, S. 653 ff. S. auch Theorie der Wärmestrahlung, 4. u. 3. Auflage.

3) W. Scherrer, Gött. Nachr. v. 8. Juli 1916. — S. auch E. Brody, Zeitschr. f. Phys. **6**, 79, 1921.

4) P. Ehrenfest u. V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921. S. besonders § 8. — Hiezu M. Planck, Ann. d. Phys. **66**, 365, 1921. K. F. Herzfeld, ibid. **69**, 54, 1922.

5) M. Planck, l. c. (Berl. Ber. 1916), S. 667, Gl. (58), worin die Größe σ im wesentlichen, was wir Θ/T nennen.

6) Aus den beiden ältesten Darstellungen von O. Sackur, Ann. d. Phys. (4) **36**, 958, 1911 und H. Tetrode, Ann. d. Phys. (4) **38**, 434, 1912 ist der Wert von Θ nicht ohne weiteres abzulesen, da nur die Näherung für hohe Temperatur entwickelt wird.

jede Theorie dieser Art in die Gefahr eines Konfliktes mit der Erfahrung zu bringen[1]).

Diese Gefahr besteht natürlich nicht, wenn l von der Größenordnung der Gefäßdimensionen, d. i. $V^{1/3}$ wird und die charakteristische Temperatur daher um den Faktor $N^{-1/3}$ kleiner ausfällt. Darnach wäre irgendwelcher Einfluß der Entartung in dem der Messung zugänglichen Temperaturgebiet völlig ausgeschlossen. Aber man kann sich doch wohl nicht verhehlen, daß diese Auffassung — wenn man sie wörtlich nimmt — etwas außerordentlich Unbefriedigendes hat. Nach ihr würde die doppelte Gasmenge in genau demselben Zustand nicht genau dieselben physikalischen Eigenschaften haben. Der gequantelte Bewegungsvorgang — Hin- und Hergang der Moleküle zwischen den Gefäßwänden — findet in Wirklichkeit gar nicht statt, außer bei hochverdünnten Gasen in sehr kleinen Gefäßen, näherungsweise. Aber selbst wenn sich in dem letztgenannten Fall, also bei künstlich verkürzter freier Weglänge, Abweichungen zeigten, so würde man dieselben als Oberflächenwirkungen zu bezeichnen haben, die mit dem normalen Verhalten hinreichend ausgedehnter Gasmengen nichts zu schaffen haben.

Für mich persönlich hat deshalb nie ein Zweifel darüber bestanden, daß z. B. in dem Scherrerschen Gasmodell unter l sinngemäß eine Größe von der Ordnung der mittleren freien Weglänge zu verstehen sei. Merkwürdigerweise begegnet man in der Literatur immer wieder der Behauptung, daß dies zwar selbstverständlich für jedermann das Naheliegendste wäre, daß man dabei jedoch leider auf faustdicke Widersprüche mit der Erfahrung stoße[2]). Es scheint beinahe zum Dogma geworden zu sein, daß Gasentartung, wenn es sie überhaupt gibt, mit freier Weglänge nichts zu schaffen habe.

Einen ausführlichen Versuch, die freie Weglänge ins Spiel zu bringen, haben, auf Anregung von Nernst, in ihrer oben angeführten Untersuchung Sommerfeld und Lenz unternommen. Der Grundgedanke ist der: bei Übertragung der Debyeschen Methode der Eigenschwingungen vom festen Körper auf das Gas, findet man, wie erwähnt, als charakteristische Länge, die hier als Grenzwellenlänge auftritt, die Größenordnung (3), d. h. mittleren Molekülabstand. Da man aber von Schallwellen in einem Gas bestenfalls nur bis herab zu einer Wellenlänge = freie Weglänge sprechen kann, versucht man, abweichend von Debye, das Schallspektrum schon bei dieser Wellenlänge abzubrechen. Der Versuch schlägt aber gänzlich fehl, führt auf eine ganz falsche Zustandsgleichung ($pV = 3RT$) schon bei hoher Temperatur. Ich glaube, man darf heute die am Schluß dieser Untersuchung (l. c., S. 146) aufgeworfene Frage „ob die Methode der Eigenschwingungen überhaupt beim Problem der einatomigen Gase zum Ziele führt", unbedenklich verneinen.

Von anderen Darstellungen, in denen der Begriff der freien Weglänge eine Rolle spielt, ist mir nur noch die zweite Theorie von Sackur[1]) bekannt. Hier verschwindet sie jedoch wieder aus den Formeln, indem — lediglich aus Versehen, soweit ich sehen kann — für eine Größe, die in Wahrheit von der Größenordnung des Kubus der freien Weglänge ist, V/N eingesetzt wird[2]). Auch läßt sich die Theorie nicht einfach durch Richtigstellung dieses Versehens korrigieren, weil sonst die freie Weglänge bzw. der Durchmesser der Moleküle in die chemische Konstante einginge, die doch nach den heute vorliegenden Messungen[3]) nur von ihrer Masse abzuhängen scheint.

Unter diesen Umständen sei es mir gestattet, im folgenden die rohe Skizze einer Theorie vorzulegen, die sich eng an die Arbeiten von Scherrer und von Brody anschließt und die, wie ich glaube, dartut, daß die Identifizierung der charakteristischen Länge mit der freien Weglänge der Erfahrung nicht widerspricht. Vor allem handelt es sich darum, einzusehen, daß bei dieser Auffassung nicht etwa die freie Weglänge, und damit die Dimensionen des Moleküls, in die chemische Konstante eingehen. Da im übrigen die freie Weglänge beim Normalvolum etwa fünfzigmal größer ist als der mittlere Abstand, wird Θ gegenüber der obigen Schätzung (5) um das Mehrtausendfache herabgedrückt, und damit wohl jede Gefahr eines Konfliktes mit den experimentellen Daten über Zustandsgleichung und thermisches Verhalten der Gase vermieden. (Dies war ja auch schon

1) Nernst (Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 170) urteilt, daß von den Theorien dieser Gruppe einzig seine eigene gerade noch nicht mit der Erfahrung in Widerspruch steht.

2) Die Behauptung findet sich gewöhnlich in der Form, daß die charakteristische Frequenz mit der mittleren Stoßzahl eines Moleküls nichts zu schaffen haben könne. So Nernst, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 63; O. Stern, Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 80, 1919. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, S. 702, Leipzig, B. G. Teubner 1923. In dieser Form ist sie allerdings richtig, nämlich: nichts mit der mittleren Stoßzahl bei gewöhnlicher Temperatur, sondern mit dem Grenzwert für sehr tiefe Temperatur (s. u.)!

1) O. Sackur, Ann. d. Phys. (4) **40**, 67, 1913.

2) Es ist die Größe $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ in der letzten Gleichung auf S. 77, l. c.

3) W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 151; Lewis, Gibson u. Latmer, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 1008, 1922; F. A. Henglein, Zeitschr. f. Phys. **12**, 245, 1922; F. Simon, ibid. **15**, 307, 1923.

für Sommerfeld und Lenz der Anlaß, zur freien Weglänge zu greifen.)

Wir denken uns also N-Gasatome in einem Volumen V eingeschlossen. Die freien Weglängen, die im Laufe der Bewegung des Systems auftreten, ersetzen wir alle durch einen Mittelwert λ und stellen uns weiter vor, daß ein Atom auf seiner freien Weglänge nur solche Geschwindigkeiten haben kann, wie sie ihm durch die Quantentheorie vorgeschrieben würden, wenn es dieselbe Strecke λ, unter Reflexion an den Endpunkten beständig hin- und wiederliefe. Das heißt, die erlaubten Geschwindigkeitswerte sind v_n:

$$2 m v_n \lambda = n h. \tag{6}$$

(m = Masse, n = positive ganze Zahl.)

Nun wollen wir nach Planck[1] die Zustandssumme unseres Gasmodells aufsuchen, d. h. die Summe

$$s = \sum e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \tag{7}$$

erstreckt über alle verschiedenen Energiestufen ε des Gasmodells. Einen Hauptpunkt, wenn man zu sogenannten „absoluten" Werten der thermodynamischen Funktionen gelangen will, bildet dabei bekanntlich die richtige Entscheidung, welche Zustände des Systems noch als wesentlich verschieden anzusehen sind. Wir wollen nun den Zustand des Modells als genau bekannt ansehen, wenn wir von jedem einzelnen individuellen Atom wissen

1. in welcher von gewissen Z gleich großen Raumzellen, in die wir uns das Volumen V eingeteilt denken, es liegt;

2. welchen der nach (6) erlaubten Geschwindigkeitsbeträge es besitzt (oder welche Quantenzahl n ihm zukommt);

3. in welchen von gewissen k_n gleich großen räumlichen Winkeln seine Geschwindigkeit hinein gerichtet ist (der Index bei k soll anzeigen, daß die Zahl der als wesentlich verschieden anzusehenden Richtungen noch vom Absolutbetrag der Geschwindigkeit abhängen kann, s. u.).

Die richtige Wahl von Z und k_n bleibt vorbehalten.

In der Zustandssumme (7) wird dann jedes Glied, das einer gewissen Folge von Quantenzahlen entspricht

$$n_1, n_2 \ldots n_N,$$

d. h. einem Zustand, wobei jedes individuelle Atom einen bestimmten Absolutwert der Geschwindigkeit hat,

$$Z^N \cdot \prod_i k_{n_i}$$

mal vorkommen, weil jedes Atom sich noch in der 1ten bis Zten Zelle befinden, das erste k_{n_1}, das zweite k_{n_2} usw. verschiedene Geschwindigkeitsrichtungen haben kann. Beachten wir noch

$$\varepsilon = \tfrac{1}{2} \sum m v_i^2 = \frac{h^2}{8 m \lambda^2} \sum n_i^2,$$

so kommt

$$s = Z^N \sum k_{n_1} k_{n_2} \ldots k_{n_N} e^{-\frac{h^2}{8 m \lambda^2 k T} (n_1^2 + n_2^2 + \ldots n_N^2)}. \tag{8}$$

Die Σ ist jetzt natürlich anders zu verstehen, als früher: zwar hat immer noch jede der Zahlen n_1 bis n_N unabhängig von den anderen alle Werte von 1 bis ∞ zu durchlaufen, dagegen hat man sich um Ort und Geschwindigkeitsrichtung nicht mehr zu kümmern.

Daher löst sich s ohne weiteres in ein Produkt auf

$$s = \left(Z \sum_{n=1}^{\infty} k_n e^{-\frac{n^2 h^2}{8 m \lambda^2 k T}} \right)^N. \tag{9}$$

und die Plancksche charakteristische Funktion Ψ wird

$$\Psi = k \ln s = N k \ln \left(Z \cdot \sum_{n=1}^{\infty} k_n e^{-\frac{n^2 h^2}{8 m \lambda^2 k T}} \right). \tag{10}$$

Das Wichtigste ist nun die korrekte Abgrenzung unserer Raum- und Richtungszellen, die freilich, in Anbetracht unserer rohen Grundannahmen, zunächst auch nur einen größenordnungsmäßigen Sinn haben kann. Die einzigen mit unseren Grundannahmen in vernünftigem Einklang stehenden Annahmen darüber scheinen mir die folgenden zu sein:

1. Von einer bestimmten Geschwindigkeit v_n hat man so viele (k_n) verschiedene Richtungen zu unterscheiden, daß die Vektordifferenz benachbarter Richtungen von der Größenordnung

$$v_1 = \frac{h}{2 m \lambda} \tag{11}$$

wird. Das führt etwa auf

$$k_n = \frac{4 \pi v_n^2}{v_1^2} = 4 \pi n^2. \tag{12}$$

2. Die Lineardimensionen der Raumzellen sind von der Größenordnung der freien Weglänge λ anzunehmen. Denn bei der pendelnden Quantenbewegung, durch die wir die wirkliche Bewegung des Atoms ersetzt haben, um zu der Bedingung (1) zu gelangen, durchläuft dasselbe ja eben die Strecke λ in einem Quantenzustand. Es hat also sicher keinen Sinn, die Raumzellen kleiner zu wählen, aber wohl auch nicht viel größer, weil man sonst räumlich weit getrennte „Quantenbahnen" als ununterscheidbar bezeichnen würde. Die genaue Größe der Raumzellen bestimmen wir auf Grund der Planckschen Forderung, daß die „Zellengröße" im Gasphasenraum h^{3N} oder im Molekülphasenraum h^3 sein soll. D. h. es soll

$$m^3 v^2 \Delta v \Delta \omega \Delta x \Delta y \Delta z = h^3. \tag{12a}$$

[1] M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 4. Auflage, S. 127 u. 206.

Auf Grund unserer Festsetzungen (6) und (12) heißt das, es soll

$$m^3 \cdot \left(\frac{nh}{2m\lambda}\right)^2 \cdot \frac{h}{2m\lambda} \cdot \frac{1}{n^2} \cdot \frac{V}{Z} = h^3$$

oder

$$Z = \frac{V}{8\lambda^3}. \qquad (13)$$

Als Größe der Raumzellen folgt also der Kubus der doppelten freien Weglänge — in voller Übereinstimmung mit der durch direkte Überlegung als vernünftig erkannten Größenordnung.

Mit (12) und (13) wird (10)

$$\Psi = Nk \ln\left(\frac{\pi V}{2\lambda^3} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 e^{-n^2 \frac{\Theta}{T}}\right), \qquad (14)$$

mit der Abkürzung

$$\Theta = \frac{h^2}{8m\lambda^2 k}. \qquad (15)$$

Für ein Gas unter Normalbedingungen ist Θ von der Größenordnung Zehntausendstel °C. Das heißt, nach unserer Auffassung wird man wohl niemals erwarten können, sei es in der Zustandsgleichung, sei es im thermischen Verhalten der Gase wirklich Entartungserscheinungen aufzufinden. Man darf für alle Temperaturen die Summe durch ein Integral approximieren

$$\sum_1^{\infty} n^2 e^{-n^2 \frac{\Theta}{T}} = \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4}. \qquad (16)$$

Beim Einsetzen in (14) (unter Beachtung von (15)) fällt die freie Weglänge λ ganz heraus. Man findet

$$\Psi = \frac{3Nk}{2} \ln\left(V^{1/3}T\right) + Nk \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}. \qquad (17)$$

Daraus die Entropie

$$S = \Psi + T\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_v = \Psi + \frac{3Nk}{2},$$

$$S = \frac{3Nk}{2} \ln\left(V^{1/3}T\right) + Nk \ln \frac{(2\pi mek)^{3/2}}{h^3}. \qquad (18)$$

Dieser Wert für die Entropie eines idealen einatomigen Gases unterscheidet sich von dem üblichen (s. Planck, Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 211, Gl. 442) um den Addenden

$$Nk \ln\left(\frac{N}{e}\right) = k \ln(N!), \qquad (19)$$

d. h. es ist bei uns, gegenüber Planck, in der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit bei hoher Temperatur gerade jener Faktor

$$\frac{1}{N!}$$

unterdrückt, gegen dessen Einschleppung P. Ehrenfest und V. Trkal — wie wir glauben, mit Recht — Bedenken erhoben haben.

Nach (18) ist die Gasentropie S nicht eine homogene Funktion ersten Grades von N und V, d. h. sie hat für die doppelte Menge Gas im gleichen Zustand nicht den doppelten Betrag. Das ist auch gar nicht nötig[1]). Aber natürlich darf man dann nicht einfach den Ausdruck (18), angewendet auf den gesättigten Dampf in dem Temperaturgebiet, wo die spezifische Wärme des Kondensats praktisch gleich Null geworden ist, als die Entropiedifferenz des gesättigten Dampfzustandes gegenüber dem kondensierten Zustand ansprechen. Denn diese Entropiedifferenz muß natürlich der Menge proportional sein! Man darf also dem Kondensat im wärmeentblößten Zustande nicht die Entropie Null zuschreiben. Vielmehr zeigt sich, daß man N kondensierten Atomen die Entropie

$$k \ln(N!) \qquad (20)$$

zuschreiben muß, wenn aus (18) durch die angedeuteten Überlegungen der richtige Wert der chemischen Konstante[2]) gefolgert werden soll.

Dieser Wert für die Kondensatentropie im wärmeentblößten Zustand, der im ersten Augenblick befremdet, folgt, wie mir scheint, ganz zwangläufig, wenn man die Ehrenfest-Trkalschen Einwände überdenkt. $N!$ ist eben die Permutationszahl von N (beinahe) „festgefrorenen" kondensierten Atomen[3]). Um die, vielleicht etwas mißliche, Notwendigkeit, daß einem System, aus dem sich nach aller Erfahrung keine meßbare Wärmemenge mehr „herauspressen" läßt, doch ein endlicher Entropiewert zugeschrieben werden muß — um diese Notwendigkeit, sage ich, kommt auch die Plancksche Theorie nicht herum; und zwar im Falle der Mischkristalle, denen sie bekanntlich die „absolute Entropie"

$$k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

(N_1, N_2 die Molekülzahlen) geben muß[4]). Es scheint mir vielmehr gerade ein Vorteil unserer (oder, wenn wir Ehrenfest recht verstanden haben, seiner) Auffassung, daß die mysteriöse Sonderstellung der Mischkristalle auf diese Weise beseitigt wird.

Übrigens ist darauf, daß wir genau den richtigen Wert für die chemische Konstante er-

1) S. P. Ehrenfest u. Trkal, Ann. d. Phys. (4) 65, 626, 1921.

2) $\ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3}$.

3) Man vergleiche die Ausführungen Plancks (W. Str., 4. Aufl., S. 213), denen wir aber nur in ihrer ersten Hälfte beipflichten.

4) Das Verschwinden dieses Entropieanteils verlegt Planck (l. c., S. 218ff.) in ein Temperaturgebiet, wo die Gesetze der Thermodynamik ihre Gültigkeit verloren haben. Dasselbe kann man sich, wenn man will, für den Entropieanteil (20) denken.

halten, natürlich kein besonderes Gewicht zu legen. Hiefür genügt bekanntlich die Plancksche Festsetzung der Zellengröße im Phasenraum (s. Gl. 12a), ohne daß es auf die Zellenform irgend ankäme[1]). Letztere hat nur Einfluß auf den Gültigkeitsbereich der für hohe Temperatur berechneten Näherungsformeln, indem durch die spezielle Theorie der Gasentartung der kritische Temperaturwert Θ festgelegt wird, der durch die Bedingung $T \gg \Theta$ jenen Gültigkeitsbereich nach unten begrenzt. Wir haben oben die Plancksche Forderung (12a) benutzt, um den Zahlenfaktor in (13) festzulegen. Doch konnten wir (13), d. h. die Festlegung der Größe der Raumzellen, der Größenordnung nach auch direkt als vernünftig einsehen. —

Es ist schon oft darauf hingewiesen worden, daß die Anwendung einer richtigen Theorie der Gasentartung auf die freien Elektronen vielleicht über die bekannten Schwierigkeiten in der Theorie der Metalle hinweghelfen könnte[2]). Ohne darauf im Augenblick näher eingehen zu wollen[3]), will ich doch auf folgendes hinweisen.

Die Θ-Formel (15) liefert mit der Elektronenmasse und mit einer gaskinetischen Größenordnung für λ (10^{-5} cm) immer noch Temperaturwerte unterhalb $1^0 K$, so daß eine merkliche Entartung des Elektronengases bei mittleren Temperaturen nicht folgen würde. Das ist vernünftig, denn anders läßt sich der Richardsoneffekt nicht verstehen.

Nimmt man dagegen gleichzeitig für λ solche Werte, wie sie im Innern eines Metalles wahrscheinlich sind (10^{-7} bis 5×10^{-8}), so kommt man auf Θ-Werte zwischen 4500 und $18000^0 K$, d. h. die Metallelektronen wären bei mittleren Temperaturen schon vollständig entartet. Bei ihnen würde man sich in Formel (14) auf das erste Glied beschränken können und das Fehlen eines Beitrages zur spezifischen Wärme wäre verständlich.

Das Verhältnis zwischen den Metallelektronen und den aus dem Metall austretenden Richardsonelektronen wäre ähnlich dem zwischen einem Kondensat, das seine spezifische Wärme bei tiefer Temperatur bereits eingebüßt hat, und seinem noch nicht entarteten Dampf.

1) S. Planck, Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 132. K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. (4) **69**, 54, 1912.

2) Vgl. z. B. W. H. Keesom in Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, S. 194. Leipzig 1914.

3) Man müßte dazu die wichtigen Untersuchungen M. v. Laues heranziehen, Jahrbuch d. Rad. u. Elektronik 15, 205, 257, 1918; S. 301, 1919; Ann. d. Phys. **58**, 695, 1919.

Zusammenfassung.

Es wird eine Theorie der Gasentartung skizziert, die sich eng an die Scherrersche anlehnt, in der jedoch als „charakteristische Länge" die freie Weglänge auftritt. Diese Auffassung könnte für die Theorie der Metallelektronen von Bedeutung sein.

Nachtrag bei der Korrektur am 25. Januar 1924.

Zur Frage der „Division durch $N!$" wäre noch D. Enskog, Ann. d. Phys. (4) **72**, 321, 1923 zu nennen gewesen. Ferner spricht sich Enskog dafür aus, daß die Translationsbewegung überhaupt nicht zu quanteln sei. Das würde zu folgender Konsequenz führen (von der ich keineswegs behaupten will, daß sie unbedingt abzulehnen sei). Es würde z. B. ein Sublimationsgleichgewicht, so oft ein Atom sublimiert oder kondensiert, die Zahl der Quantenbedingungen, denen das Gesamtsystem unterworfen ist, abnehmen bzw. zunehmen. Veranschaulicht man sich die Gesamtheit der möglichen Systembewegungen in Gibbsscher Art durch die Strömung einer Flüssigkeit im Systemphasenraum, so gäbe es kleine endliche Flüssigkeitsvolumelemente, die beim Strömen mit einem Male die Dimensionszahl ihrer Ausdehnung veränderten. Oder anschaulich dreidimensional gesprochen: eine Stromröhre von flächenhaftem Querschnitt würde in ein Stromband oder in eine Stromlinie einlaufen und an anderer Stelle wieder auslaufen. Dem atomistischen Geschehen würde eindeutige kausale Bestimmtheit mangeln — ganz in dem Sinne, wie Franz Exner[1]) vermutet und mit guten Gründen vertritt.

1) F. Exner, Vorlesungen über die physikalischen Grundlagen der Naturwissenschaften, Wien, F. Deuticke 1919 und 1921, Abschnitt IV „Über Naturgesetze".

(Eingegangen 17. Dezember 1923.)

Die chemische Natur des Cassiusschen Purpurs.

Von A. Huber.

Über die chemische Natur des Cassiusschen Purpurs, dieses in der Keramik viel verwendeten Farbstoffes, bestanden von jeher zwei Auffassungen. Die eine Auffassung, vor allem von Berzelius vertreten, ging dahin, den Purpur als eine Verbindung von Goldoxyduloxyd mit Zinnoxyduloxyd anzusehen, wobei ihm nach Analysen die Formel zukam

$$Au_2O_2 \cdot 2Sn_2O_2 \cdot x \cdot H_2O.$$

Die andere Auffassung, besonders durch Zsigmondy vertreten, behauptet, daß das Gold im Purpur nicht chemisch gebunden sei, sondern daß die rote Farbe des Purpurs analog derjenigen von kolloidalen Goldlösungen durch die disperse Natur des in ihm enthaltenen Goldes bewirkt werde.

Der Entscheid, welche von diesen Ansichten die richtige ist, kann mittels Röntgenstrahlen getroffen werden und war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Ich habe mit Hilfe der Pulvermethode von Debye und Scherrer eine Aufnahme von Cassiusschem Purpur gemacht[1]). Diese zeigte eine Reihe ziemlich scharfer Interferenzlinien, aus deren Lage sich folgende Glanzwinkel $\frac{\vartheta}{2}$ berechnen:

$\frac{\vartheta}{2}$ =	$17^0 15'$	$19^0 23'$	$22^0 18'$	$26^0 11'$	$32^0 26'$
	s	st	m-st	s	m
	$34^0 34'$	$39^0 04'$	$41^0 01'$	$45^0 42'$	$49^0 37'$
	s	st	s-m	s	s-m
	$55^0 28'$	$57^0 49'$	$67^0 56'$.		
	m	st	st		

Die Buchstaben unter den Winkelangaben bezeichnen die geschätzten Intensitäten, s = schwach, m = mittel, st = stark.

Als Röntgenstrahlung wurde Kupfer K-Strahlung benutzt. Entsprechend der K_α- und K_β-Linie hat man von jeder Netzebene zwei Reflexionen zu erwarten. Die Sinusse der Glanzwinkel zusammengehöriger α- und β-Reflexionen verhalten sich wie die Wellenlängen dieser beiden Strahlungen. Indem man also nach dem Verhältnis

$$\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \frac{\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)_\alpha}{\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)_\beta} = 1{,}107$$

sucht, kann man die α- von den β-Linien trennen. Von den 13 Interferenzlinien rühren die oben fettgedruckten von der K_α-Strahlung her.

Bildet man die Verhältnisse der Werte von $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ der verschiedenen K_α-Interferenzlinien, so sieht man, daß sie sich verhalten wie ganze Zahlen. Daraus folgt, daß die Kristalle, welche zu diesen Interferenzlinien Anlaß gaben, dem regulären System angehören, denn nur für dieses System gilt die genannte Eigenschaft. Für die bei einem regulären Kristall auftretenden Interferenzen gilt nämlich

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2).$$

1) Der Purpur wurde mir zur Verfügung gestellt von Herrn Prof. Zsigmondy, wofür ich ihm hier bestens danken möchte.

Die auf unserm Film vorkommenden Verhältniszahlen sind:

3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24.

Diese Zahlen lassen sich sämtlich als Summe von drei Quadraten darstellen, und wir können diese Zahlen direkt als Σh^2 auffassen. Dabei treten nur ungemischte Indizestrippel $h_1 h_2 h_3$ auf, woraus folgt, daß das Gitter der betreffenden Kristalle flächenzentriert ist.

Das Verhältnis

$$\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\sqrt{\Sigma h^2}} = \frac{\lambda}{2a}$$

muß nach obiger Formel für eine bestimmte Wellenlänge und einen bestimmten Kristall eine konstante sein. (a = Kantenlänge des Elementarwürfels.)

In folgender Tabelle sind die experimentell gefundenen Werte von $\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\sqrt{\Sigma h^2}}$ angegeben.

$\frac{\vartheta}{2}$	h_1	h_2	h_3	$\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\sqrt{\Sigma h^2}}$	Geschätzte Intensitäten
$17^0 15'$	1	1	1	0,172	s
$19^0 23'$	1	1	1	0,190	st
$22^0 18'$	0	0	2	0,190	m-st
$26^0 11'$	—			—	s
$32^0 26'$	0	2	2	0,190	m
$34^0 34'$	1	1	3	0,172	s
$39^0 04'$	1	1	3	0,190	st
$41^0 01'$	2	2	2	0,190	s-m
$45^0 42'$	—			—	s
$49^0 37'$	0	0	4	0,190	s-m
$55^0 28'$	1	3	3	0,190	m
$57^0 49'$	0	2	4	0,190	st
$67^0 56'$	2	2	4	0,190	st

Diese Konstanz ergibt sich für beide Strahlungen mit größter Genauigkeit. Für die K_α-Strahlung ist die Konstante $\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\sqrt{\Sigma h^2}}$ 0,190, für die K_β-Strahlung 0,172. Diese beiden Konstanten sind gerade diejenigen, die man für das Raumgitter des Goldes, $a = 4{,}07 \cdot 10^{-8}$ nach Vegard, berechnet. Damit ist gezeigt, daß die Interferenzlinien tatsächlich von Goldkristallen herrühren. Es sind auch alle überhaupt zu erwartenden Linien vorhanden.

Nun bleiben noch die beiden schwachen Linien bei $\frac{\vartheta}{2} = 26^0 11'$ und $\frac{\vartheta}{2} = 45^0 42'$ zu erklären. Diese sind, wie der Vergleich mit einer Aufnahme von kolloidaler Zinnsäure zeigt, identisch mit den stärksten Reflexionen an S_nO_2-Kristallen.

Aus der Untersuchung geht also mit Sicherheit hervor, daß im Cassiusschen Purpur das Gold nicht chemisch gebunden ist, sondern daß er ein Gemisch von kolloidem Gold und kolloider Zinnsäure darstellt.

Herrn Prof. Scherrer danke ich für die Anregung, dem Aluminiumfond Neuhausen für die Überlassung der Mittel zu dieser Untersuchung.

Zürich, 21. Dezember 1923.

(Eingegangen 27. Dezember 1923.)

Über die Existenz quasi-ergodischer Systeme.

Von W. Urbański.

Herr Enrico Fermi hat in dieser Zeitschrift Nr. 12, 1923 einen Existenzbeweis quasi-ergodischer Systeme veröffentlicht. Leider sind die Betrachtungen des Verfassers nicht hinreichend, nämlich in doppelter Hinsicht.

1. Der Verfasser verallgemeinert den Poincaréschen Satz über die Nichtexistenz einer analytischen Integralfläche der kanonischen Differentialgleichungen eines Normalsystems. Aber damit wird noch nichts über die nichtanalytischen Flächen geurteilt.

Dieser Mangel wurde schon vom Verfasser selbst in der Fußnote (S. 265) bemerkt.

Betrachten wir ein Ausgangsgebiet σ, dessen Begrenzung eine analytische Hyperfläche darstellt. Wenn wir die Bewegung dieses Gebietes vorwärts (t von 0 bis $+\infty$) und rückwärts (t von 0 bis $-\infty$) verfolgen, so erhalten wir ein Gebiet (offene zusammenhängende Punktmenge) σ_1. Wenn σ_1 nicht mit dem ganzen E-Gebiete (Energiefläche) zusammenfällt, so kann eine Fläche S vorhanden sein, welche σ_1 vom Reste $\sigma_2 = E - \sigma_1$ trennt. Diese Fläche kann vom wandernden Gebiete σ in endlicher Zeit erzeugt werden, dann muß sie stückweise analytisch sein wegen der Kontinuitätseigenschaften. Wenn sich aber σ nur asymptotisch dem S nähert, so mag es sogar nicht regulär sein.

2. Nehmen wir jetzt an, es gebe für jedes anfängliche Gebiet σ keine solche Fläche S, auch keine nichtanalytische. Daraus kann man zwar die Existenz einer quasi-ergodischen Bahnkurve herleiten; gibt es aber nur eine solche Kurve oder mehrere? Die Antwort ist gar nicht evident. Nehmen wir an, daß die Größe des Ausgangsgebietes σ zu Null abnimmt und sich um einen Punkt P zusammenzieht. Das Gebiet σ_1 wird dann im allgemeinen zusammenschrumpfen. Im Grenzprozesse gibt σ_1 die durch P gehende Bahnkurve und alle diejenigen Bahnkurven, die sich ihr asymptotisch annähern. Nennen wir $\lim \sigma_1 = \sigma_1'$. σ_1' enthält alle etwaigen quasi-ergodischen Bahnkurven.

Wenn es mindestens eine quasi-ergodische Bahnkurve gibt, muß σ_1' überall dicht in E sein. Und umgekehrt läßt sich leicht zeigen, daß es im Falle, daß σ_1' überall dicht ist, mindestens eine q-ergodische Bahnkurve gibt.

Die Restmenge $\sigma_2 = E - \sigma_1$, obwohl nirgends dicht, kann jedoch ein von Null verschiedenes Maß haben und es ist sogar möglich, daß $\sigma_2' = \lim \sigma_2$ das volle Maß der Energiefläche, und σ_1' das Maß Null hat. Die Nullmengen im Phasenraume haben aber die Wahrscheinlichkeit Null. Wenn also die quasi-ergodischen Bahnkurven eine Nullmenge bilden würden, könnte man nicht behaupten, daß im allgemeinen das betrachtete System quasi ergodisch ist —, vielmehr das umgekehrte.

Krakau, Bergakademie, 4. Januar 1924.

(Eingegangen 19. Januar 1924.)

BESPRECHUNGEN.

G. v. Hevesy und F. Paneth, Lehrbuch der Radioaktivität. gr. 8°. X u. 213 S. m. 36 Abbildungen. Leipzig, J. A. Barth. 1923. Geb. M. 6.90.

Die Radioaktivität ist in den letzten Jahren als Forschungsgebiet zu einem gewissen Abschluß gelangt und befindet sich zur Zeit in einem Stadium des inneren Ausbaues und der Vertiefung. Wohl gibt es bekannte Handbücher, die das ganze Gebiet abgerundet und in großer Ausführlichkeit darstellen, aber sie sprechen in erster Linie zu dem Forscher, der sie als wertvolle Nachschlagewerke zu schätzen weiß. Für den Studenten oder den experimentellen Anfänger fehlt es dagegen noch an einem Buch, das ihn in die Ideenwelt radioaktiver Forschung einführt, ohne ihn durch die Fülle des Stoffes zu ermüden. Die durch ihre Arbeiten auf radioaktivem Gebiet bekannten Verfasser haben den Versuch gemacht, diese Lücke auszufüllen und er ist ihnen wohlgelungen. Vor uns liegt ein gut ausgestattetes Bändchen von rund 200 Seiten, das als Lehrbuch der Radioaktivität so recht geeignet erscheint, das Interesse an den radioaktiven Vorgängen zu wecken und zu erhalten.

Es ist ein Buch über Radioaktivität im weitesten Sinne, indem es außer den unmittelbar radioaktiven Vorgängen auch die Ergebnisse der Atomforschung sowie wichtige Anwendungsgebiete auf Chemie und Geologie mit einschließt. Bei der Anordnung und Auswahl des Stoffes sind didaktische

Gesichtspunkte in den Vordergrund gerückt, von den Meßmethoden findet man nur die Prinzipien, nichts aber die Vorschriften für die praktische Ausführung gegeben.

In den ersten Kapiteln werden die verschiedenen Strahlenarten: α-, β- und γ-Strahlen, Sekundärstrahlen und Rückstoßstrahlen behandelt. Es folgen dann Kapitel über die Konstitution des Atoms sowie über die Zerfallstheorie und ihre vielseitigen Anwendungen. Vom 12. Kapitel ab tritt die Chemie stärker in den Vordergrund. Einem allgemein gehaltenen Kapitel über die chemischen Eigenschaften der Radioelemente folgen Abschnitte über Isotopie und periodisches System, über Änderung des chemischen Charakters innerhalb einer Umwandlungsreihe, über die Verschiebungssätze, über das chemische Verhalten äußerst geringer Substanzmengen und über die Anwendung der Radioelemente als Indikatoren bei physikalischen und chemischen Untersuchungen. Anschließend findet man Kapitel über die Isotopie als allgemeine Eigenschaft der Materie, über Trennung von Isotopen und über Mischelemente und Reinelemente. Auch die Methoden der Reindarstellung der einzelnen Radioelemente werden eingehend besprochen. Gerade diese Kapitel sind besonders wertvoll, da sie Material enthalten, das in dieser Ausführlichkeit und Übersichtlichkeit anderswo schwer zu finden ist. Schließlich werden die Wirkungen der Radiumstrahlen — Ionisation, Lumineszenz, Wärmeentwicklung usw. — sowie die Beziehungen zwischen Radioaktivität und Geologie ausführlich behandelt.

Da das Buch vom didaktischen Gesichtspunkten aus geschrieben ist, fehlt der historische Rahmen, der in anderen Darstellungen dieses Gebietes immer in den Vordergrund tritt. Wer aber an der historischen Entwicklung Interesse hat, findet im Schlußkapitel nähere Angaben über die Entfaltung der Radiumforschung und über den Anteil, den die einzelnen Gelehrten und Institute daran genommen haben. Auch ein Literaturverzeichnis ist angefügt, in dem die Publikationen aufgeführt werden, die in den größeren Werken, namentlich in dem bereits 1916 erschienenen Buch von St. Meyer und v. Schweidler noch fehlen. Dieses Literaturverzeichnis wird gerade der fortgeschrittene Forscher sehr begrüßen. Überhaupt will es dem Referenten scheinen, daß das Buch über seinen eigentlichen Zweck hinaus — nämlich als Lehrbuch für Studenten — auch in manchem Forschungslaboratorium zur raschen Orientierung über radioaktive Fragen einen Platz verdient. Von diesem Gesichtspunkt aus wäre allerdings eine größere Vollständigkeit der Tabellen zu begrüßen, was auch ohne Erweiterung des Buchumfangs wohl möglich wäre. H. Geiger.

E. Buchwald. Das Korrespondenzprinzip. (Sammlung Vieweg.) Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik. Heft 67. Herausgegeben von K. Scheel. 8°. VI u. 127 S. m. 28 Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, Akt.-Ges. 1923. Grundzahl M. 5.50.—.

Die Aufgabe, die sich die Sammlung Vieweg gestellt hat, im Stadium der Entwicklung stehende Theorien weiteren Kreisen bekannt zu machen, ist ihr in diesem Bändchen ganz besonders dank der ausgezeichneten und klaren Schreibweise E. Buchwalds geglückt. Buchwald hat es bestens verstanden, in das Gebiet des Korrespondenzprinzips, welches er einen schönen, fruchtbaren Garten nennt, der nur von einer dornigen Hecke umgeben ist, möglichst gangbar einzuführen. Der Leser, der in der Quantentheorie Bescheid weiß und Sommerfelds bekanntes Lehrbuch eifrigst studiert hat, wird mit Freude, Genuß und steigendem Interesse den Ausführungen des Verfassers folgen. Das Bändchen bietet eine solche Fülle von Stoff, daß wir es uns versagen müssen, auf Einzelheiten einzugehen. Es sollen nur die Hauptabschnitte desselben erwähnt werden: Über harmonische und unharmonische Oszillatoren, das Korrespondenzprinzip für den Periodizitätsgrad 1 und als Auswahlprinzip, das Korrespondenzprinzip für den Periodizitätsgrad 2, die Winkelfunktion des harmonischen Oszillators, Hamilton-Jacobische Methode, Keplerellipse und relativistische Keplerellipse, Zeeman- und Stark-Effekt, Feinstruktur, Höhere Atome, Molekeln. — Wir sehen, eine Fülle von Stoff ist verarbeitet. Den Band 67 der Sammlung Vieweg können wir jedem Physiker wärmstens empfehlen. Karl Bergwitz.

Fr. A. Willers. Numerische Integration. (Sammlung Göschen Nr. 864.) kl. 8°. 116 S. m. 2 Abb. Berlin u. Leipzig, Walter de Gruyter & Co. 1923.

Der Verfasser behandelt im ersten Abschnitt die Parabel $n$ter Ordnung durch $n+1$-Punkte und ihre Verwendung, im zweiten Abschnitt die Mittelwertbildung (Formeln von Newton-Cotes, Gauß, Tschebyscheff), im dritten Abschnitt die Analyse empirischer Kurven, im vierten Abschnitt die angenäherte Integration von Differentialgleichungen (A. Anfangswertprobleme, B. Randwertprobleme).

Das Büchlein ist klar und verständlich geschrieben. Die am Ende der einzelnen Paragraphen durchgerechneten Beispiele sind meist Gebieten der Physik entnommen. Rudloff.

Tagesereignisse.

Die deutsche Technische Hochschule in Brünn tritt in das 75. Jahr ihres Bestandes und es soll dieser Umstand durch ein Fest gefeiert werden, bei welchem sich in den ersten Maitagen 1924 alle derzeitigen und ehemaligen Angehörigen, Freunde und Gönner dieser Hochschule in Brünn vereinigen mögen. Der Festausschuß fordert daher auf diesem Wege alle ehemaligen Hörer und Freunde der Hochschule auf, ehebaldigst ihre Anschriften unter seiner Adresse (Brünn, Kemenskyplatz 2) bekanntzugeben, damit sofort mit der Versendung der Einladungen begonnen werden kann.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

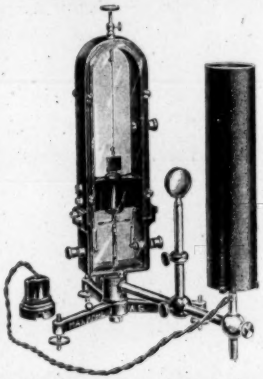
Ernannt: Der frühere Dozent an der Universität Straßburg Dr. I. Juge zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Klausenburg (Rumänien).

In den Ruhestand: Der Konservator beim Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München Professor Dr. G. Rohde, der ord. Professor der Chemie an der Universität Heidelberg Geheimer Rat Dr. Theodor Curtius.

Gestorben: Der a. o. Professor für qualitative und pharmazeutische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Emil Dieckhoff, der frühere Professor der Chemie am Philadelphia College of Pharmacy Dr. Samuel P. Sadler.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Max Kohl A.G. Chemnitz



61392. Drehspul-Spiegelgalvanometer.

Physikalische Apparate

Funken-Induktoren

Ölluftpumpen

Experimentier-Schalttafeln

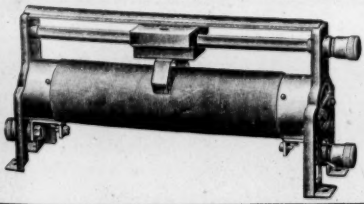
Projektions-Apparate

Laboratorienmöbel

in gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel: 4 Grosse Preise; Turin: 2 Grosse Preise; Dresden: Grosser Preis.

PHYWE-Gleitwiderstände



Absolut zuverlässig

Denkbar einfach — Unerreicht billig

Verlangen Sie Liste PZW.

Physikalische Werkstätten A.-G.

Göttingen

G. E. Stechert & Co. in Leipzig, Hospitalstr. 10

kaufen stets gegen Bezahlung in **Dollars**

Wissenschaftliche Zeitschriften in vollständigen Reihen

z. B.

Annalen der Physik — Annalen der Chemie — Mathematische Annalen — Journal für praktische Chemie — Monatshefte für Chemie — Physikalische Zeitschrift — Zeitschrift für physikalische Chemie — Meteorologische Zeitschrift — Zeitschrift für Mathematik usw.

Angebote mit Preisangabe erbeten.

Pfeiffer's

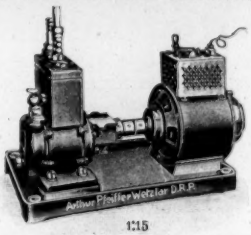
1:20

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe
ganz aus Stahl D. R. P. angem.

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in **10 Sek.** vom Vorvakuum ab.

Listen von Abt. H anfordern.

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12, Phys. Zschr. 1922, pag. 463.



1:15

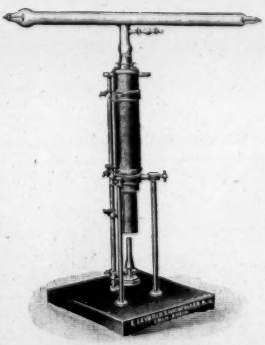
Rot. Kammer-Öl-Luftpumpe D.R.P.

Hochvakuum-Pumpen, Vakua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.
Saugleistung bis 50 cbm per Stunde
Photometer aller Systeme
Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.
Funken-Induktoren bis 1000 mm Funkenlänge
Doppel-Pendelgleichrichter
Oscillographen

Arthur Pfeiffer
Wetzlar 8
Telegr. Vakupfeif. — Tel. 85 u. 86.

Neue Hochvakuum-Diffusions-Pumpe aus Metall
nach Prof. Gaede

D.R.P. und Auslandspatente angemeldet



$^1/_{10}$ nat. Gr.

Saugleistung: 15 Liter per Sek.
Vorvakuum: 20 mm
„Vergl. Zeitschrift für Technische Physik, Jahrg. 1923, Nr. 10"

Alleinige Hersteller

E. Leybold's Nachfolger A.-G.
Köln a/Rhein, Brüderstr. 7

Sonderliste auf Wunsch

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.